Dehydrierung von Alkoholen mit N-Chlorsuccinimid und tert. Butylhypochlorit

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Hansjakob Schmid
aus Basel

Basel 1950

J. Schmid-Kanthack Gutenberg-Druck

Dehydrierung von Alkoholen mit N-Chlorsuccinimid und tert. Butylhypochlorit

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Hansjakob Schmid

aus Basel

Basel 1950

J. Schmid-Kanthack Gutenberg-Druck

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *T. Reichstein* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 7. März 1950

Prof. Dr. *R. Wizinger*
Dekan

Herrn *Hansjakob Schmid* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 7. März 1950 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 7. März 1950 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

Versuche zur Synthese von Benz(c,d)indolinderivaten

und

Dehydrierung von Alkoholen
mit N-Chlorsuccinimid und tert. Butylhypochlorit

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



I. Theoretischer Teil

1. Einleitung

Die bestehenden präparativen Methoden zur Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen verlaufen nicht in allen Fällen befriedigend, und beinahe in jedem einzelnen Fall muss untersucht werden, welche Methode die geeignetste ist.

Wir entschlossen uns, zu untersuchen, ob sich Alkohole mit N-Halogenverbindungen [1]) zu den entsprechenden Karbonylverbindungen dehydrieren liessen und ob sich eine allgemeine präparative Methode auf dieser Basis aufbauen liesse.

Es finden sich verschiedene Angaben in der Literatur, wonach Dehydrierungen mit Verbindungen dieser Art beobachtet worden sind. *T. Reichstein* und *H. Reich* [2]) konnten bei der Einwirkung von N-Brom-acetamid auf Cholen(11)-säure-methylester 11- und 12-Ketoverbindungen isolieren, die durch Dehydrierung des Gemisches der primär gebildeten 11- und 12-Oxyverbindungen entstanden sein sollen. Kürzlich ist ferner eine Arbeit von *L. F. Fieser* und *S. Rajagopalan* [3]) erschienen, worin die selektive Dehydrierung der 7-Oxygruppe in Sterinen mit N-Bromsuccinimid in wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung oder wässrigem Aceton beschrieben ist. Aus Cholesterin haben diese Autoren überdies Cholestan-3β-5α,-diol-6-on erhalten.

K. Ziegler und Mitarbeiter [4]) geben an, dass, obwohl N-Bromsuccinimid ein ausgezeichnetes Mittel für Bromierungen in Allylstellung ist, die entsprechende Chlorierung mit N-Chlorsuccinimid nicht eintritt. Es war jedoch bekannt, dass diese Verbindung in gewissen Fällen eine dehydrierende Wirkung besitzt. *Th. Seliwanow* [5]) hatte die Beobachtung gemacht, dass primäre und sekundäre Alkohole von N-Chlorsuccinimid dehydriert wurden, tertiäre hingegen nicht, und diese Erscheinung als Unterscheidungsmerkmal vorgeschlagen. Es sind jedoch keine Untersuchungen über die präparative Verwendbarkeit dieser Reaktion bekannt geworden.

Später haben *F. D. Chattaway* und *K. J. Orton* [6]) in einer ausgedehnten Untersuchung über N-Halogenverbindungen deren dehydrierende Wirkung ebenfalls festgestellt; sie haben als Reaktionsprodukte mit Aethanol

[1]) *M. F. Hebbelynck* und *R. H. Martin* Exper. **5**, 69 (1949), *C. A. Grob* und *HJ. U. Schmid* Exper. **5**, 199 (1949).

[2]) Helv. **26**, 562 (1943).

[3]) Am. Soc. **71**, 3935, 3938 (1949).

[4]) A. **551**, 91 (1942).

[5]) B. **25**, 3617 (1892).

[6]) B. **32**, 3573 (1899); Soc. **87**, 145 (1905).

Äthylbromid, Acetaldehyd und Essigsäureäthylester erhalten. Die präparative Eignung wurde aber auch von diesen Autoren nicht näher untersucht.

Wir entschlossen uns deshalb, orientierende Versuche in dieser Richtung zu beginnen.

2. N-Chlorsuccinimid

a) Darstellung und Eigenschaften

Bei den älteren Darstellungsmethoden von N-Chlorsuccinimid wird meist Succinimid mit der wässrigen Lösung von Natrium- oder Calciumhypochlorit umgesetzt [7]). Analog der Darstellung von N-Bromsuccinimid [4]) leiteten wir unter Rühren und Kühlen Chlor in die Lösung von Succinimid in starker wässriger Natronlauge ein, bis kein Chlor mehr aufgenommen wurde, und nutschten das ausfallende Produkt ab. Seine Reinheit wurde jodometrisch bestimmt. Das reine Produkt schmilzt bei 150,5 ^{0}.

Es wird in der Literatur angegeben, dass sich N-Chlorsuccinimid mit Wasser zusammen wie unterchlorige Säure verhält [7]), dass Salzsäure zu Chlor oxydiert wird und dass primäre und sekundäre Amine angegriffen werden [8]). Da wir die oxydierende Wirkung des N-Chlorsuccinimid als solches untersuchen wollten, wählten wir für unsere Versuche wasserfreie Lösungsmittel und setzten ein säurebindendes Mittel, meist Pyridin, zu.

Es zeigte sich bald, dass nicht viele Lösungsmittel zur Durchführung von Reaktionen mit N-Chlorsuccinimid geeignet waren. Zwar stiessen wir bei den ersten Versuchen, bei denen wir zufälligerweise leicht dehydrierbare Körper untersucht hatten, auf keinerlei Schwierigkeiten. Spätere Komplikationen machten jedoch eine systematische Untersuchung der Stabilität von N-Chlorsuccinimid in verschiedenen Lösungsmitteln notwendig. Die Resultate sind in Tabelle I zusammengefasst. In Kolonne 5 sind die Zeiten angegeben, nach welchen sich das N-Chlorsuccinimid jeweils zur Hälfte zersetzt hatte. Diese Zeiten sind jedoch nicht als Halbwertszeiten aufzufassen, denn die Zersetzung ist keineswegs immer eine unimolekulare Reaktion.

Wie daraus zu ersehen ist, wird N-Chlorsuccinimid in überschüssigem Pyridin sehr schnell zersetzt; mit einer molaren Menge Pyridin in Chlorbenzol dagegen ist es stabil. Ferner hängt in Dioxan die Zersetzung stark von der Menge anwesenden Pyridins ab.

In allen untersuchten Fällen jedoch konnte festgestellt werden, dass die Zugabe eines Alkohols das Verschwinden des N-Chlorsuccinimids beschleunigte, dass dieser also relativ schnell dehydriert wurde.

b) Dehydrierungen

Die Dehydrierungen wurden im allgemeinen so durchgeführt, dass der zu dehydrierende Alkohol in einem Lösungsmittel mit einem Mol N-Chlorsuccinimid und einem Mol Pyridin erhitzt wurde. Als Lösungsmittel be-

---

[7]) *G. Bender* B. **19**, 2273 (1886); *Th. Seliwanow* B. **25**, 3617 (1892); *J. Tscherniac* B. **34**, 4213 (1901).

[8]) *C. Vassiliades* Bull. [5] **3**, 160 (1936).

Tabelle I: *Stabilität von N-Chlorsuccinimid*

Lösungsmittel	Base	Lichtverhältnisse	Temp.	Zersetzungszeit	Alkohol	Zusätze
Pyridin	Pyridin	diffuses Licht	80°	55'	—	—
Pyridin	Pyridin	diffuses Licht	80°	7'	Cethylalkohol	—
Dioxan	—	Lichtausschluss	80°	2 h	—	—
Dioxan	Pyridin	Lichtausschluss	80°	7'	—	—
Dioxan	Pyridin	Lichtausschluss	80°	2'	Cetylalkohol	—
Dioxan	Pyridin	Lichtausschluss	80°	25'	—	—
Dioxan	Pyridin 1/12 Mol	diffuses Licht	80°	7'	—	1% Hydrochinon
Pyridin	Pyridin	Lichtausschluss	80°	15'	—	1% Hydrochinon
Dioxan	$PhN(Me)_2$	Lichtausschluss	80°	10'	—	—
Chlorbenzol	Pyridin	diffuses Licht	80°	vollständig unzersetzt		
Benzol	Pyridin	diffuses Licht	80°	nach 1 h zu 10% zersetzt		

nutzten wir zunächst Tetrachlorkohlenstoff, später auch absolutes Benzol. Die Gemische wurden auf dem Wasserbad erhitzt. Bei einer Temparatur von 60 bis 80° begann sich das N-Chlorsuccinimid zu lösen und vorübergehend trat starkes Aufsieden ein, wobei das Gemisch sich meist gelblich färbte. Nach wenigen Minuten trennte es sich in zwei Schichten. Die Aufarbeitung geschah durch Aufnahme in Äther, Waschen mit 2-n. HCl, 2-n. Hydrogencarbonatlösung und Wasser und getrenntes Ausäthern der wässrigen Teile.

Die Menge des gebildeten Aldehyds beziehungsweise Ketons wurde nach vier verschiedenen Methoden bestimmt.

A) Ausschütteln mit Bisulfitlösung und Wägen der Bisulfitverbindung;

B) Verdampfen des Äthers, falls die Flüchtigkeit des erwarteten Produkts dies zuliess und Überführen in ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon;

C) Versetzen der ätherischen Lösung mit n.-Hydroxylaminchlorhydratlösung und Titration der freigesetzten Salzsäure mit eingestellter 1-n. Natronlauge gegen Bromphenolblau [9]).

Diese Methode gab in Testversuchen eine Genauigkeit von $\pm$ 4%, hatte jedoch den Nachteil, dass sie nur dann verwendet werden konnte, wenn ein nahezu farbloses Reaktionsprodukt vorlag.

D) direkte Isolierung des Dehydrierungsproduktes.

Die Resultate der Dehydrierungsversuche mit N-Chlorsuccinimid sind in Tabelle II zusammengestellt.

Interessant ist die Tatsache, dass wir in wasserfreiem Milieu Cholestenon erhielten, während *Fieser* und *Rajagopalan* in Wasser Cholestan-3,5-diol-6-on erhalten hatten [3]).

Weitere Versuche hatten noch ergeben, dass in den Fällen, wo auf die Zugabe eines säurebindenden Mittels verzichtet wurde, Chlor entwich. Die Reaktionsprodukte waren regelmässig chlorhaltig und nicht so einheitlich wie in den andern Fällen. Auch wenn die Reaktion durch Arbeiten bei höherer Temperatur forciert wurde, entstanden chlorierte Nebenprodukte.

Diese orientierenden Versuche zeigten:

1. sekundäre Alkohole werden in guten Ausbeuten zu Ketonen dehydriert.
2. primäre aromatische Alkohole werden zu Aldehyden dehydriert.
3. primäre aliphatische Alkohole geben Ester, und zwar „symmetrische“ [10]).
4. Ein säurebindendes Mittel ist notwendig, da sonst chlorierte Produkte erhalten werden.
5. Die Dehydrierung von Aldehyden zu Säuren verläuft langsamer als diejenige von Alkoholen zu Aldehyden.

Wie im Kapitel Reaktionsmechanismus näher ausgeführt werden wird, führen wir die Esterbildung auf eine Dehydrierung von Halbacetalen zurück.

---

[9]) Org. reagents for org. analysis. Research laboratory staff *Hopkin & Williams* London **1944**, 60.

[10]) Unter symmetrischen Estern sind solche aus Ausgangsalkohol und entsprechender Säure zu verstehen.

Tabelle II:

Alkohol	Lösungsmittel	Base	Produkte	Ausbeute	Bestimmung
Benzylalkohol	Benzol	Pyridin	Benzaldehyd	21%	A
Benzylalkohol	Benzol	Pyridin	Benzaldehyd	89%	B
Benzylalkohol	Chlorbenzol	Pyridin	Benzaldehyd Benzoesäure	62% 5%	C
Cetylalkohol	Chlorbenzol	Pyridin	kein Aldehyd	—	C
Cetylalkohol	Chlorbenzol	Pyridin	kein Aldehyd	—	A
n-Butanol	Benzol	Pyridin	kein Aldehyd	—	B
Benzhydrol	Benzol	Pyridin	Benzophenon	97%	B
Cyclohexanol	Benzol	Pyridin	Cyclohexanon	50%	B
Cholesterin	Pyridin	Pyridin	Cholestenon	26%	D *)
Zimtalkohol	Eisessig	Natrium-acetat	Zimtaldehyd	Spur	B
Amylalkohol	Chlorbenzol	Pyridin	i-Valeriansäure-i-amylester		D
Benzaldehyd	Chlorbenzol	Pyridin	Benzoesäure	20%	**)

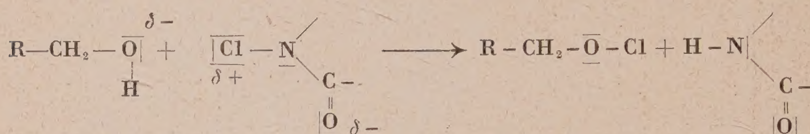
*) Chromatogramm und Mischschmelzpunkt.
**) Bestimmung der Geschwindigkeit durch Titration des zersetzten N-Chlorsuccinimids.
Alle Reaktionen wurden auf dem Wasserbad ausgeführt.

3. Tertiär-Butyl-hypochlorit.

a) Darstellung und Eigenschaften

In diesem Stadium der Versuche führten uns Überlegungen über den Reaktionsablauf zu einem neuen möglichen Dehydrierungsmittel. Schon *F. D. Chattaway* und *K. J. P. Orton* [6]) hatten vermutet, dass die Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden mit N-Chlorsuccinimid über die Zwischenstufe eines Esters der unterchlorigen Säure verlaufe. Sie hatten überdies festgestellt [11]), dass beim Zusammengeben von Alkohol und Äthylhypochlorit nach einer Minute explosionsartig eine heftige Reaktion eintrat, wobei Acetaldehyd, Paraldehyd und Acetal entstanden.

Wir vermuteten, dass das „positive" Halogen des N-Chlorsuccinimids den Hydroxylwasserstoff substituiere, und dass der entstehende Ester der unterchlorigen Säure sich spontan zu Aldehyd und Salzsäure zersetze.



Bei Durchsicht der Literatur nach den Eigenschaften von Estern der unterchlorigen Säure stellten wir folgendes fest:

Diese Verbindungen sind von *Th. Sandmeyer* [12]) durch Einleiten von Chlor in eineLösung des Alkohols in 10%iger wässriger Natronlauge zuerst dargestellt worden. Es ist ihm gelungen, Methylhypochlorit unzersetzt zu destillieren. Trotzdem sind diese Körper extrem empfindlich; durch Lichteinwirkung oder beim Überhitzen findet explosionsartiger Zerfall statt. Später sind noch andere Darstellungsarten entwickelt [13]) und die verschiedensten Hypochlorite dargestellt worden. Am ausführlichsten sind sie bei *F. D. Chattaway* und *O. G. Backeberg* [14]) beschrieben, die eine ganze Reihe Ester der unterchlorigen Säure nach der Sandmeyermethode hergestellt haben. Gemeinsam ist ihnen die leichte Zersetzlichkeit bei Lichteinwirkung, wobei jedoch die Stabilitätsunterschiede ziemlich gross sind. Sekundäre Alkohole geben die unstabilsten, primäre etwas stabilere und tertiäre unzersetzt destillierbare Hypochlorite. Tert. Butylhypochlorit wird zur Darstellung von Chlorhydrinäthern gebraucht, denn es lässt sich an Doppelbindungen wie unterchlorige Säure anlagern [15]). Dabei ist es möglich [16]), in Anwesenheit von Methanol zu den Methyläthern des Chlorhydrins zu gelangen. Dies war insofern interessant, als es darauf hinwies, dass vielleicht eine Austauschreaktion zwischen einem tertiären Hypochlorit und einem primären Alkohol möglich wäre.

Ein auf solche Weise gebildetes unstabiles Hypochlorit sollte in Abwesenheit von Doppelbindungen dann sofort zerfallen.

---

[11]) Soc. **125**, 1098 (1924).

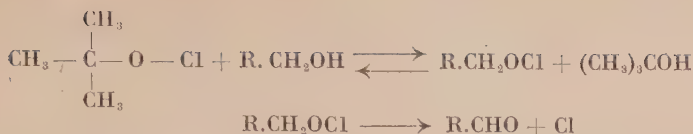
[12]) B. **18**, 1767 (1885); **19**, 857 (1886).

[13]) *M. C. Taylor*, *R. B. MacMullin* und *C. A. Gammal*. Am. Soc. **47**, 395 (1925).

[14]) Soc. **123**, 2999 (1923).

[15]) *M. V. Likhasherstow* und *V. A. Sklyarow* C. A. **32**, 4524⁸ (1938); *A. A. Petrow*, C. A. **30**, 5370³ (1936).

[16]) *C. F. Irwin* und *G. F. Hennion*, Am. Soc. **63**, 858 (1941).



$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-Cl + R.CH_2OH \rightleftarrows R.CH_2OCl + (CH_3)_3COH$$

$$R.CH_2OCl \longrightarrow R.CHO + Cl$$

Mochte das Gleichgewicht auch noch so sehr links liegen, durch das fortwährende Verschwinden des instabilen Hypochlorits musste mit der Zeit aller Alkohol in Aldehyd umgewandelt werden.

Wir stellten uns tert-Butylhypochlorit nach der Sandmeyermethode her, indem wir Chlor unter starkem Kühlen und Rühren in die Lösung von tert. Butanol in wässriger Natronlauge einleiteten, bis keines mehr aufgenommen wurde. Der Ester schied sich als gelbe Flüssigkeit von ätzendem Geruch ab. Als wichtig wird angegeben, dass er mit starker kalter Sodalösung säurefrei gewaschen wird, da sonst Zersetzung eintreten kann. Diffuses Licht ruft bei tert. Butylhypochlorit noch keine Zersetzung hervor, doch sollte die direkte Einwirkung von Sonnenlicht vermieden werden. Eine Ampulle mit tert. Butylhypochlorit, die auf dem Tisch in der Sonne liegen geblieben war, erhitzte sich auf etwa 60°.

Einige Reagensglasversuche zeigten die grosse Reaktionsfähigkeit dieses Esters. Mit Anilin trat unter Knattern Reaktion ein; mit Dimethylanilin bildete sich bei —20° ein schwarzer Niederschlag. Mit 2-n. Salzsäure in der Kälte geschah zunächst nichts, beim gelinden Erwärmen begann hingegen Chlor zu entweichen. In Pyridin liess sich der Ester einige Minuten ohne sichtbare Reaktion erhitzen. Mit Alkohol trat zunächst schwacher Chlorgeruch auf, plötzlich setzte starkes Sieden ein und am Geruch war Acetaldehyd festzustellen.

Wiederum wurden zunächst einige Versuche über die Stabilität dieser Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln angestellt.

1 cm³ tert-Butylhypochlorit mit einem Mol Pyridin in Äther bei Zimmertemperatur stehen gelassen, zersetzte sich innert 40 Minuten unter Wärmeentwicklung vollständig. Später wurde festgestellt, dass der Äther in uneinheitlicher Weise chloriert wurde.

1 cm³ tert. Butylhypochlorit in Petroläther kurze Zeit erhitzt, zeigte kein aktives Chlor mehr.

1 cm³ tert. Butylhypochlorit mit einem Mol Pyridin in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur war relativ beständig. Nach 13 Stunden waren erst 8% des Esters zersetzt.

b) Dehydrierungen

Die ersten Dehydrierungsversuche mit tert-Butylhypochlorit bestätigten dessen Reaktionsfähigkeit. Benzylalkohol und Cyclohexanol wurden in Äther oder Petroläther bei 0° dehydriert, wobei das Reaktionsgemisch vollständig farblos blieb und weisses Pyridinhydrochlorid ausfiel. Tert. Butylhypochlorit ging dabei in tert. Butanol über.

Wiederum wurden jedoch aus den primären aliphatischen Alkoholen Ester gebildet.

Die Resultate dieser Dehydrierungsversuche sind in Tabelle III zusammengefasst.

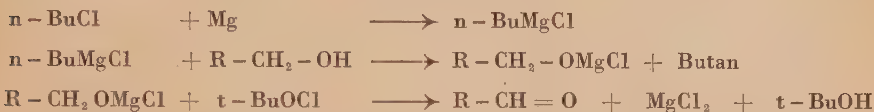
Tabelle III:

Alkohol	Lösungsmittel	Base	Produkte	Ausbeute	Bestimmung	Temp.
Benzylalkohol	Tetrachlorkohlenstoff	Pyridin	Benzaldehyd	60%	D	20°
Cyclohexanol	Äther	Pyridin	Cyclohexanon	84%	D	15°
Cyclohexanol	Äther	Pyridin	Cyclohexanon	87%	D	—5°
Cyclohexanol	Tetrachlorkohlenstoff	Pyridin	Cyclohexanon	90%	D	—5°
Zimtalkohol	Äther	Pyridin	Zimtaldehyd	Spur	B	35°
Cethylalkohol	Tetrachlorkohlenstoff	Pyridin	—		D	30°
n-Butanol	Petroläther	Pyridin	Ester	10%	D	25°
Amylalkohol	Petroläther	Pyridin	Ester	38%	D	30/35°
n-Hexanol	Tetrachlorkohlenstoff	Pyridin	Ester	83%	D	25/35°
Mandelsäure	Tetrachlorkohlenstoff	Pyridin	Benzaldehyd	100%	D	10°
Cholesterin	Tetrachlorkohlenstoff	Pyridin	unbekannt *)		D	25°
Phenylmethylcarbinol	Tetrachlorkohlenstoff	Pyridin	Acetophenon	83%	D	25°
Amylalkohol	Wasser	$KHCO_3$	Valeriansäure Ester	20% 8%	D D	50°

*) Beim Chromatogramm wurden kristallisierende Fraktionen erhalten, die jedoch in keinem Fall mit Cholestenon identisch waren. Sie waren alle halogenhaltig, wie durch Aufschluss mit Natrium festgestellt wurde. Wir nehmen an, dass es sich um Anlagerungsprodukte von tert. Butylhypochlorit an die Doppelbindung handelt [15]). Die Produkte wurden nicht weiter untersucht.

Falls die Esterbildung tatsächlich auf der Dehydrierung von Halbacetalen beruhen sollte, so musste sie verhindert werden können, wenn man tert. Butylhypochlorit statt auf die Alkohole auf die Natriumalkoholate oder die Alkoxymagnesiumchloride einwirken liess.

Tatsächlich ergab ein Versuch mit Natriumcetylat eine geringe Ausbeute an Palmitinaldehyd. Es wurden dabei aber grosse Mengen des Dehydrierungsmittels verbraucht, bis bei Zugabe einer weiteren Portion überschüssiges Oxydationsmittel nachgewiesen werden konnte. Wir untersuchten deshalb zunächst das Verhalten der Chlormagnesiumalkoholate gegenüber tert. Butylhypochlorit nach folgendem Schema:



$$n-BuCl + Mg \longrightarrow n-BuMgCl$$
$$n-BuMgCl + R-CH_2-OH \longrightarrow R-CH_2-OMgCl + \text{Butan}$$
$$R-CH_2OMgCl + t-BuOCl \longrightarrow R-CH=O + MgCl_2 + t-BuOH$$

Die Einwirkung von Äthylhypochlorit auf Phenylmagnesiumchlorid ist in der Literatur beschrieben [17]. Es wurde dabei Chlorbenzol und Äthoxymagnesiumchlorid erhalten, ferner aus Benzylmagnesiumchlorid Benzylchlorid und Äthoxymagnesiumchlorid. Die weitere Einwirkung von Äthylhypochlorit auf die entstehenden Alkoxymagnesiumverbindungen wird in diesen Arbeiten nicht erwähnt.

Die Reaktion von tert. Butylhypochlorit mit Oxymagnesiumverbindungen gab einige Aufgaben experimenteller Natur zu lösen. Besonders die Durchmischung des entstehenden Reaktionsbreis musste genügend wirksam gestaltet werden. Hier fanden wir die Lösung in der Verwendung eines Vibrators [18] anstelle eines Rührers. Andrerseits konnte auch die verwendete Grignardlösung nicht ohne weiteres in berechneter Menge hergestellt werden. Ein vollständiger Umsatz des zu dehydrierenden Alkohols mit der Grignardverbindung war jedoch notwendig, denn überschüssiger freier Alkohol würde mit tert. Butylhypochlorit unter Freisetzen von Salzsäure reagieren. Da auf den Zusatz eines säurebindenden Mittels hier verzichtet werden konnte, würde diese das tert. Butylhypochlorit unter Chlorentwicklung zerstören.

Die Versuchsanordnung ist im experimentellen Teil beschrieben.

Die Resultate der Versuche mit den Oxymagnesiumverbindungen sind in Tabelle IV beschrieben.

Tabelle IV

Alkohol	Temp.	Bestimmung	Produkte	Ausbeute
Cetylalkohol	50°	A/B	Palmitinaldehyd	5%
Amylalkohol	50°	D	i-Valeraldol	38%
Zimtalkohol	38°	B	Zimtaldehyd	12%
Heptylalkohol	50/60°	A/D	Oenanthaldehyd	20%

17) *J. F. Durand* und *R. Naves* Bull. [4] **37**, 717 (1925); *MM. Mousseron* und *P. Froger* Bull. [5] **12**, 69 (1945).
18) AG. für Chemie-Apparatebau, Zürich, Dr. ing. *H. Müller*.

c) Chlorierung

Um die chlorierende Wirkung von tert. Butylhypochlorit zu untersuchen, wurden einige Reaktionen mit nicht hydroxylhaltigen Körpern durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle V zusammengefasst.

Tabelle V

Ausgangsmaterial	Base	Temp.	Produkt
Äther	—	33°	α,α'-Dichloräther *)
Tributylborat	Pyridin	30°	n-Butyraldehyd 10% **)

*) Es wurden keine einheitlichen Produkte erhalten. In einer Fraktion wurde durch den Siedepunkt und durch die Zersetzung mit Wasser zu Acetaldehyd α,α'-Dichloräther nachgewiesen.

**) Pyridinzusatz schien die Chlorentwicklung zurückzudämmen. Es wurde ein festes Nebenprodukt in grosser Menge isoliert, das nicht weiter identifiziert wurde, in dem wir jedoch ein Einwirkungsprodukt von tert. Butylhypochlorit auf Pyridin vermuten.

Zusammenfassend lässt sich über die Wirkung von tert. Butylhypochlorit sagen:

1. Es wirkt prinzipiell gleich wie N-Chlorsuccinimid,
   a) sekundäre Alkohole werden glatt zu Ketonen dehydriert, dabei stören Doppelbindungen im Molekül,
   b) primäre aromatische Alkohole werden zu den Aldehyden dehydriert,
   c) primäre aliphatische Alkohole geben Ester.
2. Bei der Verwendung von Oxymagnesiumverbindungen anstelle von freien Alkoholen werden auch aus aliphatischen primären Alkoholen Aldehyde erhalten, die sich jedoch, je nach ihrer Natur, mehr oder minder stark zu Aldolen dimerisieren.
3. Wenn bei der Verwendung freier Alkohole auf den Zusatz eines säurebindenden Mittels verzichtet wird, bilden sich chlorierte Produkte.

Es ist unsere Absicht gewesen, die dehydrierende Wirkung von N-Chlorsuccinimid und tert. Butylhypochlorit auf Alkohole zu untersuchen. Es hat sich dabei gezeigt, dass wohl primäre Alkohole zu Aldehyden und sekundäre Alkohole zu Ketonen dehydriert werden, dass aber im ersten Fall Neben- und Folgereaktionen eintreten können, die es unmöglich machen, von einem allgemein präparativen Wert dieser Reaktion zu sprechen.

Da uns die chlorierende Wirkung hier nicht näher interessiert hat, wurde auf ihre genauere Untersuchung verzichtet. Trotzdem kann man aus der Tatsache, dass Äther in α-Stellung chloriert wird, Hinweise über den vermutlichen Verlauf der Dehydrierung entnehmen.

Es sollen nun im Folgenden verschiedene mögliche Reaktionsmechanismen zur Diskussion gestellt werden. Dabei wird die Reaktion an primären Alkoholen formuliert, obwohl dort in den wenigsten Fällen in guten Ausbeuten Aldehyde entstehen. Wir nehmen jedoch an, dass Folgereaktionen der Grund hiezu sind und dass die gewünschte Dehydrierung auch

bei primären Alkoholen zunächst eintritt. Die vorgeschlagenen Mechanismen bleiben im übrigen für sekundäre Alkohole dieselben, wenn nicht speziell darauf hingewiesen wird.

4. Reaktionsmechanismus

Bei einer hypothetischen Erklärung des Reaktionsverlaufs mussten wir zunächst die aus der Literatur bekannten Eigenschaften der Hypochlorite und der N-Halogenverbindungen berücksichtigen. Die auffallendste Eigenschaft der Erstgenannten ist die spontane Zersetzung bei Lichteinwirkung. Über letztere war nach den Untersuchungen von *P. Karrer* und *H. Schmid*[19]) bekannt, dass Acylperoxyde einen beschleunigenden Effekt auf die *Ziegler-Wohl*-Reaktion ausübten. In beiden Fällen war als ziemlich sicher anzunehmen, dass diese Reaktionen über einen radikalartigen Mechanismus verliefen.

Eine Hypothese unter Annahme freier Radikale schien uns deshalb von Anfang an sinnvoll. Auch *M. F. Hebbelynck* und *R. H. Martin*[1]) hatten schon eine gleiche Vermutung geäussert. Dazu kamen im Laufe unserer Versuche die folgenden Beobachtungen:

1. Äther und Ester werden chloriert.
2. Tert. Butylhypochlorit reagiert prinzipiell gleich wie N-Chlorsuccinimid.
3. Es war zu Beginn der Reaktion eine Induktionszeit feststellbar.

Überdies stiessen wir bei Durchsicht der Literatur auf verschiedene Tatsachen, die die Hypothese eines radikalartigen Verlaufs dieser Reaktion erhärteten.

1. Die Dehydrierung von Alkoholen mit Chromtrioxyd in Eisessig lässt sich nach folgendem Schema über Radikale formulieren[20]):



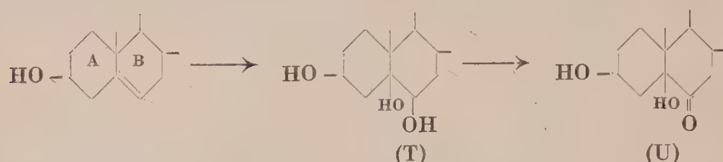
Diese Annahme wird durch folgendes gestützt: Wird wenig Chromtrioxyd zum Alkohol zugesetzt, so ist während 15 bis 30 Minuten Aufnahme von Luft-Sauerstoff festzustellen. Diese Erscheinung wiederholt sich nach Zusatz von weiterem Chromtrioxyd. Dasselbe tritt auch bei der Einwirkung von Chromtrioxyd auf Tetralin auf, wobei das Hydroperoxyd gebildet wird.

Eine solche Anlagerung von molekularem Sauerstoff ist nun eine typische Reaktion freier Radikale und zwar charakteristisch für C-Radikale.

2. Es ist schon erwähnt worden, dass *L. F. Fieser* und *S. Rajagopalan*[3]) bei der Einwirkung von N-Bromsuccinimid in wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung auf Cholesterin Cholestan-3.5-diol-6-on (U) erhalten haben, während in unserem Falle in wasserfreien Lösungsmitteln neben anderen Produkten Cholestenon entstand. Es scheint uns, *L. F. Fieser* machte es durch seine Versuche wahrscheinlich, dass in seinem Fall die Reaktion über das Triol (T) verlief, denn dieses, auch auf anderem Wege zugängliche

[19]) Helv. **29**, 573 (1946).
[20]) *W. A. Waters*, Soc. **1946**, 1151.

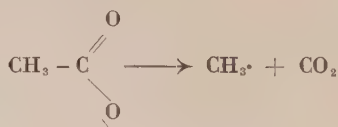
Produkt, gibt, — wie die genannten Autoren gezeigt haben —, mit N-Bromsuccinimid fast quantitativ die 6-Keto-Verbindung (U).



Atomares Brom macht in wässrigen Lösungsmitteln in einer Austauschreaktion Hydroxylradikale frei [21]), welche sich an Doppelbindungen anlagern können [22]). Die Bildung des Triols (T) kann deshalb erklärt werden, wenn man einen Zerfall des Dehydrierungsmittels in freie Imidradikale und Bromatome und Anlagerung der durch das atomare Brom gebildeten Hydroxylradikale an die Doppelbindung annimmt.

3. Oxydationen mit Bleitetraacetat verlaufen über freie Acetatradikale, wie aus den Arbeiten von *L. F. Fieser* und *F. C. Chang* [23]) hervorgeht.

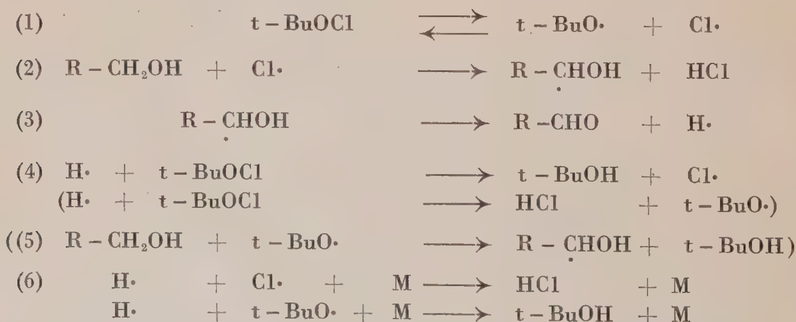
Diese Autoren erhielten bei der Einwirkung von Bleitetraacetat auf 1,4-Naphtochinon die entsprechende 2-Methyl-Verbindung, was sie durch Einwirkung eines Methylradikals erklären, das durch den Zerfall



entstanden ist.

Wir stellen nun im folgenden verschiedene Reaktionsmöglichkeiten zur Diskussion.

a) Radikalischer Mechanismus.



Das Einsetzen der Kettenreaktion wird durch Reaktion (1) bestimmt, nämlich durch die im Gleichgewicht vorhandene Konzentration an Chloratomen, die wir als die aktiven Reaktionspartner betrachten. Diese Kon-

[21]) *W. A. Waters*, "The chemistry of free radicals", Oxford 1948 (in Zukunft als loc. cit. bezeichnet) p. 19.

[22]) *W. A. Waters*, loc. cit. p. 246.

[23]) Am. Soc. **64**, 2043 (1942).

zentration nimmt in der Kette durch die in (4) freigesetzten Chloratome zu. Die Geschwindigkeit wird dann durch Reaktion (4) bestimmt, die wesentlich schneller zu verlaufen scheint als (1). Wir schliessen das aus der zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit nach kurzer Induktionszeit.

Durch die Reaktionen (2)(3)(4) wird ständig Alkohol in Aldehyd übergeführt, ohne dass die Konzentration an Chloratomen abnimmt, bis durch (6) die Kette abgebrochen wird. Wie wir später ausführen werden, haben wir Grund anzunehmen, dass die tert. Butylatradikale nicht aktiv in den Reaktionsverlauf eingreifen, dass also Reaktion (5) nicht stark in Betracht fällt.

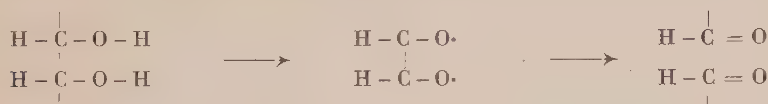
Radikale vom Typus R-ĊHOH werden auch von *F. Patat* und *H. Hoch* [24]) und von *L. Farkas* und *M. Hirshberg* [25]) bei der photochemischen Zersetzung von Alkoholen formuliert. Die Frage, ob C- oder O-Radikale entstehen, wird diskutiert, aber nicht entschieden.

In Gleichungen (2) und (5) besteht nämlich auch die Möglichkeit der Bildung von Alkoholatradikalen der Art R-CH_2-O·

Für C-Radikale sprechen verschiedene Gründe, wie die erwähnte Anlagerung molekularen Sauerstoffs bei der Dehydrierung von Alkoholen mit Chromtrioxyd. Die Betrachtung der Bindungsenergien lässt keine Schlüsse zu. Zwar ist die Bindungsenergie einer OH-Bindung grösser als die einer CH-Bindung.

Bindungsenergie C-H 87 kcal/Mol
Bindungsenergie O-H 110 kcal/Mol [26])

doch kann die Glykolspaltung mit Bleitetraacetat nur erklärt werden, wenn die O-H-Bindung angegriffen wird.



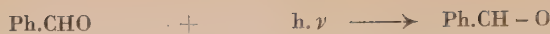
Im andern Fall müsste eine Doppelbindung gebildet werden und ein Oxyketon entstehen.



W. A. Waters [27]) spricht die Vermutung aus, dass die Aktivität des angreifenden Radikals entscheide, welche Bindung angegriffen werde.

Für eine bevorzugte Bildung von C-Radikalen spricht andrerseits wieder, dass bei der photochemischen Aktivierung von Aldehyden α-Oxyketone entstehen [28]).

[24]) Z. El. Ch. **41**, 494 (1935).
[25]) Am. Soc. **59**, 2450 (1937).
[26]) *L. Pauling* "The Nature of the chemical bond" Cornell 1939 p. 53.
[27]) "The labile molecule" Disc. Far. Soc. **1947**, p. 208.
[28]) *W. A. Waters*, loc. cit. p. 119.





Falls O-Radikale bevorzugt wären, müssten in diesem Falle Ester entstehen.

Die Diskussion über dieses Problem scheint noch keineswegs abgeschlossen, und es dürfte vorläufig unmöglich sein, eine der beiden Möglichkeiten von vorneherein auszuschliessen [29].

Die Dehydrierung der Oxymagnesiumverbindungen müsste bei analoger Formulierung folgendermassen geschildert werden:







Die in (2) entstehende Salzsäure könnte allerdings das Radikal



zersetzen. Dann wäre auch eine Zersetzung der ursprünglichen Oxymagnesiumverbindung zu freiem Alkohol und $MgCl_2$ zu erwarten, was die Absicht, die Halbacetalbildung zu verhindern, hinfällig machen würde. Wir haben bisher in keinem Fall, trotz des Arbeitens mit den Oxymagnesiumverbindungen, Ester nachweisen können, was diese Reaktionsfolge entkräftet.

Dieser Reaktionsablauf scheint uns sehr unwahrscheinlich, und es könnte sehr wohl im Falle der Oxymagnesiumverbindungen ein anderer Reaktionsweg beschritten werden.

Der radikalische Zerfall von Grignardverbindungen ist allerdings bekannt [30]. Phenylmagnesiumbromid zerfällt bei der Zugabe von etwas Wasser, wobei Diphenyl gebildet wird. Dabei ist die Anwesenheit von metallischem Magnesium notwendig. Dass es sich hiebei um eine Fittig-Wurtz-Reaktion handelt, ist deshalb ausgeschlossen, weil in Anwesenheit von Mesitylen nicht Diphenyl, sondern das einseitig substituierte Trimethyl-Diphenyl entsteht. Es sind also freie Phenylradikale als aktive Teilchen zu betrachten.

b) Der in a formulierte Zerfall des Radikals



lässt sich noch anders betrachten, nämlich über einen heterolytischen Mechanismus.

[29]) *C. N. Hinshelwood, W. A. Waters*, The lab. mol. p. 113, 208—212.
[30]) *M. S. Kharasch, W. Goldberg* und *F. R. Mayo*, Am. Soc. **60**, 2004 (1938).







Die Alternative



würde wiederum Butylatradikale als aktive Teilchen fordern, was, wie schon gesagt, wenig wahrscheinlich ist.

Radikalionen der Art $R\text{-}CH\text{-}O^-$ werden von *W. A. Waters*[20]) und *J. H. Merz* und *W. A. Waters*[31]) diskutiert. Nach diesen Autoren hat ein Kohlenstoffradikal die Tendenz, ein weiteres Elektron abzustossen und in ein Kation überzugehen.



Durch diese Elektronenabgabe hat ein C-Radikal den Charakter eines Reduktionsmittels. Umgekehrt hat ein O-Radikal die Tendenz, sein Oktet zu vervollständigen, wirkt also durch Elektronenaufnahme als Oxydationsmittel. Andrerseits hat auch in einem Kohlenstoffradikal dieses Atom, wenn auch infolge der geringeren Elektronegativität weniger, die Neigung sein Oktett zu vervollständigen. Diesem Verlangen kann in beiden Fällen durch Ausstossung eines Protons genügt werden. Es entsteht ein mesomeres Radikalion, das einem Ketylion entspricht.

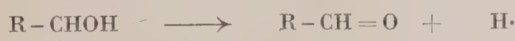


Dabei ist nicht zu unterscheiden, ob dieses durch Protonabgabe eines O- oder C-Radikals entstanden ist



Die Reaktionsfolge (3)(4)(5) stellt hier eine Zergliederung der Vorgänge dar, die sich in einem Reaktionsknäuel abwickeln, denn das längere Verweilen eines Elektrons in der Lösung ist im höchsten Masse unwahrscheinlich. Hierin unterscheidet sich diese Formulierung von der ersten, wo die ausgestossenen Wasserstoffatome einige Zeit existieren können und den nächsten Schritt unabhängig ausführen.

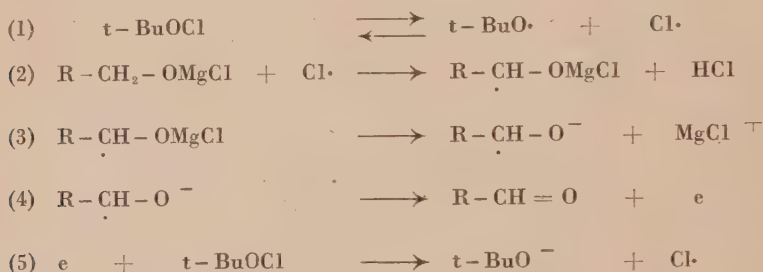
Der Ablauf (3)(4)(5) im Reaktionsknäuel ist nahezu gleichwertig dem Übergang



31) Soc. **1949**, Suppl. issue S. 15.

und es ist fraglich, ob sich die beiden Vorgänge überhaupt differenzieren lassen.

Der hier skizzierte Reaktionsablauf lässt sich zwangslos auf die Oxymagnesiumverbindungen übertragen.



c) Ein rein polarer Verlauf der Reaktion lässt sich wohl formulieren, doch ist er auf Grund der bekannten Eigenschaften der Unterchlorigsäureester wenig wahrscheinlich. Die erste Stufe, eine Austauschreaktion zwischen tert. Butylhypochlorit und dem zu dehydrierenden Alkohol, liesse sich noch denken:



Dieser Schritt lässt sich auch bei den Oyxmagnesiumverbindungen einfach formulieren.



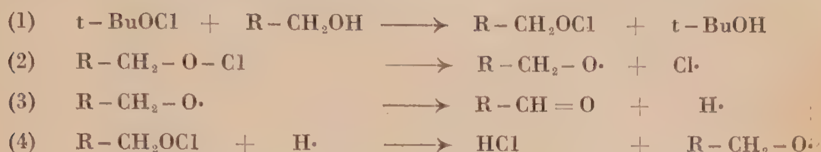
wobei die Analogie zur Reaktion von Phenylmagnesiumchlorid mit Äthylhypochlorit, die zu Chlorbenzol führt [17], augenfällig ist.

Bei dem nun folgenden Zerfall der Hypochlorite in Aldehyd und Salzsäure müsste bei polarem Verlauf eine starke Abhängigkeit der Reaktion von Substituenten feststellbar sein. Hier könnten am ehesten Untersuchungen an p-substituierten Benzylalkoholen nähere Auskunft geben. Solche Versuche sind jedoch von uns noch nicht durchgeführt worden. Tatsächlich ist Benzylhypochlorit so unbeständig, dass es bei der Bildung gerade wieder zerfällt. Bei der Sandmeyer-Methode wird aus Benzylalkohol als Endprodukt nur Benzaldehyd erhalten [14].

Wir glauben aber, dass die Zersetzlichkeit der Hypochlorite bei Lichteinwirkung eine so hervorstechende Eigenschaft, die auf einen radikalischen Zerfall hindeutet, ist, dass ein heterolytischer Zerfall und damit dieses Schema ausgeschlossen werden kann.

d) Um dem spontanen Zerfall der Hypochlorite gerecht zu werden, sei folgende Formulierung vorgeschlagen: Zunächst findet heterolytisch die Austauschreaktion zwischen tert. Butylhypochlorit und dem Alkohol statt.

Anschliessend spaltet sich das Hypochlorit homolytisch in einer Kettenreaktion zu Aldehyd und Chlor- und Wasserstoffatomen.



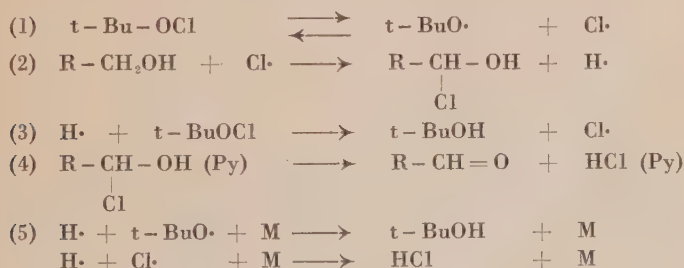
Die Reaktionsfolge (2)(3)(4) entspricht dabei beinahe der unter a formulierten Annahme, nur dass ausschliesslich O-Radikale entstehen.

Der Verlauf im Falle der Alkoxymagnesiumverbindungen lässt sich natürlich nach demselben Schema beschreiben, denn die erste Stufe ist wie in c, und aus beiden Varianten resultiert zunächst das Hypochlorit des zu dehydrierenden Alkohols.

Dieses Schema erklärt die Leichtigkeit der Bildung von Ketonen aus sekundären Alkoholen mit der grösseren Instabilität der sekundären Hypochlorite. Was es jedoch nicht zu erklären vermag, ist die Chlorierung von Äthern und andern nicht hydroxylhaltigen Körpern.

e) Chlorierung des Alkohols am hydroxyltragenden Kohlenstoff. Benzoldiazoniumchlorid zersetzt sich in Alkohol zu Benzol, Stickstoff und Acetaldehyd [32]). Die Diskussion um diese Reaktion ist noch keineswegs abgeschlossen, ein Radikalmechanismus scheint uns jedoch ziemlich sichergestellt, besonders durch die Resultate von *W. A. Waters* [33]), der bei der Zersetzung von Benzoldiazoniumchlorid in Aceton Monochloraceton, Stickstoff und Benzol erhalten hat. *Waters* nimmt bei der Einwirkung auf Alkohole eine primäre Chlorierung des Alkohols am Hydroxyltragenden Kohlenstoff an [34]).

Auf diesen Fall angewandt, ergibt sich daraus folgendes Reaktionsschema



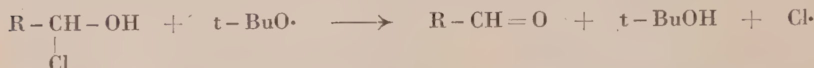
Wir haben in diesem Reaktionsverlauf alle Kriterien einer Kettenreaktion. (1) ist die Radikalquelle; durch (3) wird die Konzentration an Chloratomen stark gesteigert, während (2) die Wasserstoffatome liefert, die in (3) wirksam sind. Die Kette kann nach (5) durch Vereinigung zweier

---

[32]) J. ph. ch. **30**, 1477 (1926).
[33]) *W. A. Waters*, loc. cit. p. 156.
[34]) *W. A. Waters*, loc. cit. p. 157.

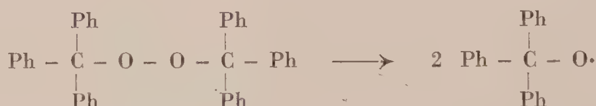
Radikale im Dreierstoss mit Lösungsmittelmolekülen oder an der Gefässwand abgebrochen werden.

In (4) könnte als Fortsetzung der Kettenreaktion der Übergang

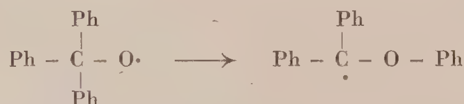


formuliert werden. Wegen Reaktion (3) ist jedoch die Konzentration an Butylatradikalen in der Lösung sehr gering, und es ist darum fraglich, ob für den Zerfall des chlorierten Alkohols tatsächlich ein solches Radikal notwendig ist.

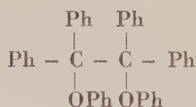
Es gibt Fälle, wo die Anwesenheit von Sauerstoffradikalen eindeutig sichergestellt ist. Wird Triphenylmethylperoxyd in Toluol während 8 Minuten zum Sieden erhitzt, so zerfällt es vollständig in Triphenylmethylatradikale [35]).



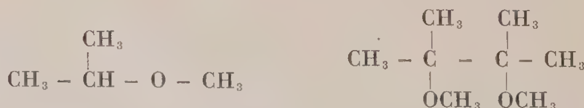
Diese zeigen eine eigenartige Umlagerung zu Kohlenstoffradikalen



Beim Abkühlen erhält man folgedessen neben dem Ausgangsmaterial den Pinakonäther



Eine ähnliche Reaktion könnte auch bei tert. Butylatradikalen möglich sein. Es ist uns jedoch nie gelungen, ein anderes Produkt als tert. Butanol zu isolieren. Isopropylmethyläther oder das entsprechende Dimerisierungsprodukt, der Pinakonäther, wurden nicht isoliert.

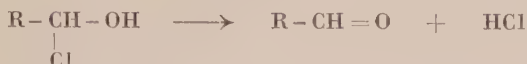


Eine derartige Umlagerung bei Butylatradikalen ist nirgends beschrieben, hingegen ein Zerfall in Methylradikale und Aceton [31]). Dieser tritt jedoch erst bei Temperaturen über 130 ^{0} ein.

[35]) *H. Wieland*, B. **44**, 2550 (1911).

Dass wir keine Umwandlungsprodukte von tert. Butylatradikalen erhalten haben, kann an dessen Instabilität liegen, die es sofort weiter reagieren lässt. Wir sehen aber den Grund hauptsächlich darin, dass diese Radikale während der Reaktion nur in geringem Masse vorhanden sind, so dass eventuelle Unwandlungsprodukte nicht in nachweisbaren Mengen gebildet werden können.

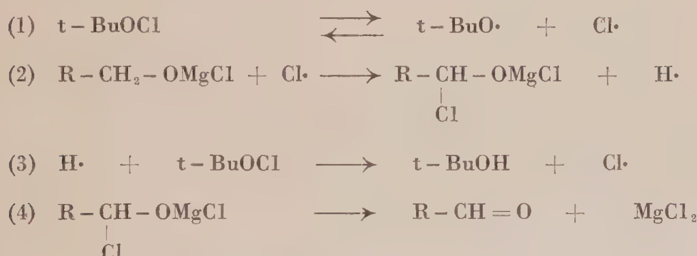
Der Zerfall in (4)



dürfte dabei heterolytisch erfolgen. besonders unter dem Einfluss des Pyridins und ist eine Reaktion für sich, die mit der vorhergehenden Kettenreaktion in keinem direkten Zusammenhang steht.

Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion sehen wir in der Chlorierung, denn die chlorierten Alkohole, seien sie primär oder sekundär, dürften sofort spontan zerfallen.

Ganz analog lässt sich der Reaktionsverlauf mit den Oxymagnesiumverbindungen formulieren.



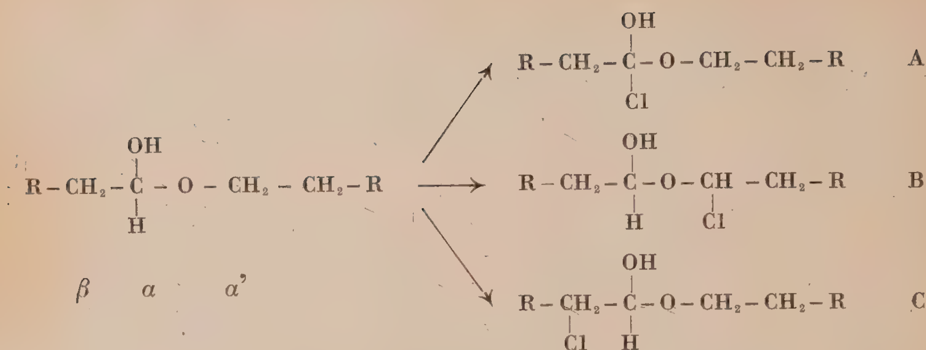
5. Diskussion auf Grund der Versuchsergebnisse

Im folgenden sollen nun unsere Versuchsergebnisse und Beobachtungen mit den vorgeschlagenen Mechanismen verglichen werden. Einige der Reaktionswege lassen sich nicht streng von einander trennen, doch scheint uns ein Reaktionsverlauf im Sinne der zuerst genannten rein radikalischen oder des zuletzt beschriebenen Mechanismus' über eine radikalische Chlorierung am wahrscheinlichsten.

1. Die Esterbildung lässt sich nach folgenden Gesichtspunkten erklären:

a) Durch Dehydrierung gebildeter Aldehyd reagiert mit dem Alkohol unter Halbacetalbildung;

b) bei der Einwirkung von atomarem Chlor können daraus verschiedene Produkte entstehen, je nachdem, welches Kohlenstoffatom angegriffen wird.



A. Angriff auf den Wasserstoff der „Aldehydgruppe". Durch Salzsäureabspaltung würde der symmetrische Ester gebildet. Dieser Angriff des Chloratoms scheint uns sehr wahrscheinlich, da dieses Wasserstoffatom in bezug auf zwei Sauerstoffatome α-ständig ist.

B. Chlorierung des Halbacetals in α', in analoger Weise wie im Falle des freien Alkohols. Als weitere Dehydrierung unter Salzsäureabspaltung käme hier nur die Ausbildung eines Vinylalkohols in Frage, was wenig wahrscheinlich ist.

C. Chlorierung des Halbacetals in β-Stellung. Da Äther sich bekanntlich in α-Stellung zuerst chlorieren lassen und die β-Stellung viel träger reagiert, hat dieser Angriff des Chloratoms wenig für sich.

Man kann zwar auch Acetale in α-Stellung (bezogen auf die Aldehydgruppe) chlorieren [36]. Träte eine solche Substitution ein, so müsste die Esterbildung folgendermassen beschrieben werden:



Es ist uns jedoch nicht bekannt, dass eine derartige Salzsäureabspaltung möglich wäre. Ferner müsste nach dieser Formulierung aus einem sekundären Alkohol ein chloriertes Produkt erhalten werden, und nicht in glatter Reaktion das Keton.



Die Tatsache, dass bei der Dehydrierung von Benzylalkohol kein Ester erhalten wird, bedarf einer besonderen Erklärung.

---

[36]) *A. Pinner*, B. 5, 148 (1872).

Aromatische Aldehyde haben bekanntermassen eine grosse Acetalisierungsgeschwindigkeit, aber einen sehr geringen Acetalisierungsgrad [37]. Da folglich bei der Dehydrierung von Benzylalkohol im Reaktionsgemisch immer in überwiegender Menge der Alkohol vorhanden ist, wird dieser überwiegend dehydriert. Durch das fortwährende Verschwinden des Alkohols aus dem Gleichgewicht



zerfällt dieses letzere ständig, so dass im Endeffekt praktisch ausschliesslich der Alkohol dehydriert wird.

Die Esterbildung könnte an sich noch auf andere Gründe zurückgeführt werden, nämlich

1. Aldehyd reagiert mit intermediär gebildetem Hypochlorit,
2. Ein aus dem Aldehyd gebildetes Radikal R-Ċ = O reagiert mit $R.CH_2O\cdot$ unter Esterbildung.

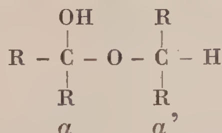
Gegen die erste Möglichkeit spricht, obwohl sie von verschiedenen Autoren [38]) genannt wird, die Tatsache, dass wir keinen tert. Butylester erhalten haben, sondern den Ester der zu dehydrierenden Alkohole. Ferner wäre auch aus Benzylalkohol der entsprechende symmetrische Ester zu erwarten.

Gegen den zweiten Punkt in irgend einer möglichen Kombination spricht die geringe Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens des in der Lösung spärlich vertretenen Radikals R-Ċ=O mit $R.CH_2O\cdot$, und wiederum wäre in einem solchen Fall auch tertiär Butylester zu erwarten gewesen. Es wäre auch wiederum nicht erklärlich, wieso aus Benzylalkohol kein Ester gebildet werden sollte, wo doch gerade Ph-Ċ=O durch Resonanz stabilisiert und deshalb ein Zusammentreffen mit einem Alkoxyradikal wahrscheinlicher gemacht würde.

Die Bildung eines Halbacetals und dessen Dehydrierung scheint uns deshalb die beste Erklärung für die Esterbildung. Überdies ist bekannt, dass auch bei der Dehydrierung von Alkoholen mit Chromsäure Ester entstehen [39]), was durch Halbacetalbildung erklärt wird [40]).

2. Dass bei der Einwirkung von tert. Butylhypochlorit auf die Oxymagnesiumverbindungen keine Ester gebildet werden, erklärt sich durch die verhinderte Halbacetalbildung von selbst.

3. Die Dehydrierung von sekundären Alkoholen nimmt den normalen Verlauf. Einerseits bilden Ketone nicht so leicht Acetale und selbst wenn dies geschähe, so könnte keine Chlorierung des Halbacetals eintreten, da kein α-Wasserstoffatom mehr substituiert werden kann.



[37]) *Houben-Weyl.* Die Methoden der org. Chemie III p. 193, Leipzig 1930.

[38]) *F. D. Chattaway* und *K. J. P. Orton* B. **32**, 3577 (1899); *M. C. Taylor, R. B. Mac Mullin* und *C. A. Cammal* Am. Soc. **47**, 395 (1925).

[39]) Aus Iso-amylalkohol entsteht i-Valeriansäure-i-amylester, *Beilstein*, Handbuch II, 312.

[40]) *P. Karrer*, Lehrbuch der org. Chemie 8. Aufl. 1942, p. 171.

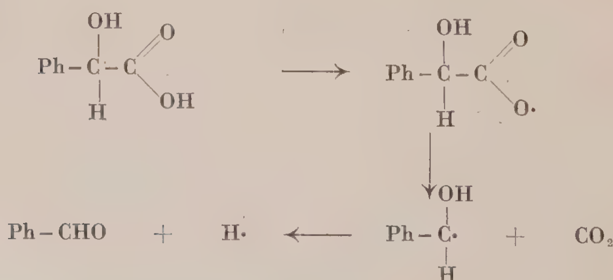
4. Die Aldolkondensation lässt sich als nachträgliche Reaktion unter dem Einfluss der Grignardverbindung oder des Magnesiumchlorids verstehen. Dafür spricht, dass die Aldolisierung stark vom Substituenten an der Aldehydgruppe abhängt. Aldolkondensationen unter dem Einfluss von Erdalkalialkoholaten sind bekannt [41]).

5. Die prinzipielle Gleichartigkeit der Reaktion von N-Chlorsuccinimid und tert. Butylhypochlorit mit Alkoholen ist gleichfalls verständlich: Es werden in beiden Fällen Chloratome als reaktionsfähige Teile gebildet. Die grössere Trägheit von N-Chlorsuccinimid ist mit seiner grösseren Stabilität erklärbar.

6. Dass in wässrigem Milieu die Säure und nicht der Aldehyd gebildet wird, ist als Dehydrierung des Hydrats zu deuten. Dass die Hydratform schneller angegriffen wird als der freie Aldhyd, haben *H. Wieland* und *D. Richter* [42]) bei der Autoxydation festgestellt. Weiterhin haben *F. Straus* und *R. Kühnel*[43]) bei der Oxydation von Alkoholen mit wässriger unterchloriger und unterbromiger Säure Carbonsäuren erhalten. Diese Reaktion verläuft sicher ebenfalls über die Aldehydstufe respektive über das Hydrat des Aldehyds, das direkt zur Säure weiter dehydriert wird. Der Aldehyd liess sich laut diesen Autoren nicht fassen.

7. Dass aus Mandelsäure Benzaldehyd gebildet wird, ist auf zwei Wegen deutbar.

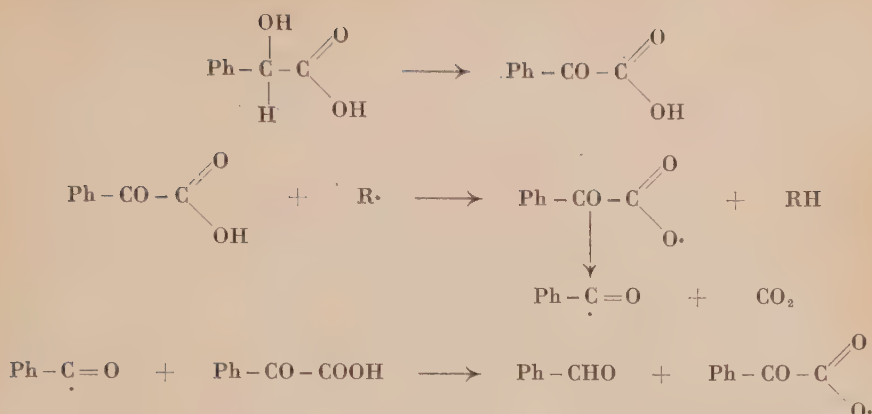
a) Der Carboxylwasserstoff wird entfernt. Dadurch entsteht ein Carboxylatradikal, welches decarboxyliert und ein Radikal der Art bildet, wie sie im Mechanismus a angetroffen werden.



b) Die zweite, etwas plausiblere Deutung nimmt an, dass zuerst auf normale Weise Benzoylameisensäure gebildet wird. Durch Reaktion mit irgend einem der vorhandenen Radikale bildet sich ein Carboxylatradikal, das auf bekannte Weise decarboxyliert und ein Benzoylradikal bildet. Dieses kann aus unzersetzter Carbonsäure wieder Wasserstoff aufnehmen, wobei Benzaldehyd gebildet und wieder ein Benzoylradikal regeneriert wird. Es braucht zur Auslösung dieser Reaktion nur eine sehr geringe Menge eines Radikals und die Decarboxylierung wäre als Kettenreaktion verständlich.

---

41) *Houben-Weyl*. Die Methoden der organischen Chemie II, p. 579, Leipzig 1925.
42) A. **495**, 284 (1932).
43) B. **66**, 1834 (1933).



Diese Reaktion wurde nicht weiter untersucht, liesse sich aber unter Umständen als Methode zum Abbau von α-Oxysäuren verwenden.

8. Die Einwirkung von tert. Butylhypochlorit auf Äther und Tributylborat ist ausschliesslich als Chlorierung in α-Stellung erklärlich. Die Reaktion bleibt auf dieser Stufe stehen und erst bei der Hydrolyse treten weitere Umsetzungen ein. Dass Äther uneinheitlich chloriert wurde, dürfte seinen Grund darin haben, dass wegen des Fehlens eines säurebindenden Mittels molekulares Chlor entstand, das dann vollständig andere Reaktionen auslösen konnte.

Die Chlorierungsreaktion ist jedoch zu wenig untersucht worden, als dass sich weitreichende Schlüsse daraus ziehen liessen.

9. Für einen radikalartigen Verlauf der untersuchten Reaktionen sprach neben den geschilderten Erscheinungen die Tatsache, dass diese Dehydrierungen in unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt werden konnten [44]). Ferner war in den normal verlaufenden Fällen regelmässig eine Induktionszeit festzustellen. Nach dem Zusatz von einigen Tropfen tert. Butylhypochlorit vergingen ein paar Sekunden, bevor schlagartig Temperatursteigerung eintrat. Eine Inhibitor-Wirkung von Hydrochinon konnte deshalb nicht untersucht werden, als es mit tert. Butylhypochlorit sofort unter Ausbildung eines gelben Niederschlages reagierte. Andrerseits konnte nie eindeutig ein beschleunigender Einfluss von Benzoylperoxyd konstatiert werden, da einerseits die normal verlaufende Reaktion zu Ketonen und Aldehyden sehr schnell verlief, andrerseits bei den langsamer verlaufenden Reaktionen schon sehr wenig einheitliche Produkte entstanden und wir die Komplikationen nicht noch vermehren wollten.

Wir glauben, mit der Auffassung über einen radikalartigen Verlauf der beschriebenen Reaktion der Wirklichkeit nahezukommen. Ob eine Chlorierung als erster Schritt tatsächlich eintritt, oder ob es sich vielmehr um eine primäre Dehydrierung unter Hinterlassen eines freien Kohlenstoffradikals handelt, lässt sich nicht auf Grund der bisherigen Versuche entscheiden. Es kann sein, dass in den verschiedenen untersuchten Fällen der eine oder der andere Weg überwiegend beschritten wird. Genauere Ergebnisse dürften aus kinetischen Messungen zu erwarten sein.

---

[44]) *W. A. Waters*, loc. cit. p. 16.

II. Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte sind auf dem Koflerblock bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze $\pm 2^0$.

Die Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Übliches Aufarbeiten heisst: Aufnehmen in Äther und Wasser, Abtrennen des Wassers, Waschen mit 2-n. Salzsäure und 2-n. Kaliumhydrogencarbonatlösung und getrenntes Nachäthern der wässrigen Teile.

Versuche mit N-Chlorsuccinimid

Darstellung von N-Chlorsuccinimid

In die Lösung von 25 g Succinimid [45]) und 15 g Ätznatron in 100 cm^3 Wasser wurde unter Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalz auf -5^0 ein rascher Chlorstrom zur Sättigung eingeleitet, der weisse Niederschlag abgenutscht und mit eiskalter Kochsalzlösung gewaschen. Das Produkt wurde getrocknet und schmolz bei 147 bis 150^0. Es wurden 26,75 g, entsprechend einer Ausbeute von 79%, erhalten.

Gehaltsbestimmung: Ca. 250 mg N-Chlorsuccinimid wurden in 10 cm^3 n.Natronlauge gelöst, mit 10 cm^3 n.Kaliumjodidlösung versetzt und 10 Minuten bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde mit 10 cm^3 2-n. Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod sofort mit 0,1-n.Thiosulfatlösung, unter Verwendung einer Stärkelösung als Indikator, titriert.

253,7 mg verbrauchten 34,71 cm^3 einer 0,0975-n.Thiosulfatlösung, was einer Reinheit des Produktes von 94% entspricht. Umkristallisieren aus absolutem Benzol erhöhte die Reinheit auf 96,5%, aus Chlorbenzol auf 95%.

Bei den folgenden Dehydrierungen wurde immer das Rohprodukt, dessen Reinheit jodometrisch bestimmt worden war, verwendet und ein entsprechender Zuschlag in der Menge gemacht.

Es wurden umso reinere Produkte gewonnen, je tiefer die Temperatur gehalten und je rascher Chlor eingeleitet wurde. Wirkungsvolles Kühlen war folglich ausschlaggebend. Ferner konnte die Reinheit durch Waschen mit eiskaltem Wasser erhöht werden, wofür eine etwas geringere Ausbeute in Kauf genommen werden musste.

Bei der jodometrischen Gehaltsbestimmung störte die Anwesenheit von Pyridin. Wollten wir in einer pyridinhaltigen Lösung den Gehalt an N-Chlorsuccinimid bestimmen, so musste diese zuerst zur Trockene eingedampft werden.

Beständigkeit von N-Chlorsuccinimid in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Zeit ist in Minuten angegeben, die Menge N-Chlorsuccinimid zur Zeit t in cm^3 0,1-n. Thiosulfatlösung. Ursprüngliche Menge N-Chlorsuccinimid 1 g.

Dehydrierungsversuche

1. Benzylalkohol

a) 1 g Benzylalkohol, 730 mg Pyridin und 1,23 g N-Chlorsuccinimid wurden in 5 cm^3 Benzol auf dem Wasserbad erhitzt. Das N-Chlorsuccinimid ging in Lösung, welche nach ein paar Minuten kurz aufkochte und sich trübte. Das Erhitzen wurde noch 25 Minuten fortgesetzt, wobei sich das Gemisch in zwei Schichten trennte. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser und Äther aufgenommen und der wässrige Teil abgetrennt. Die ätherische Lö-

---

[45]) Org. Synth. Coll. Vol. II, 562.

Lösungsmittel	cm^3	zuges. Alkohol	Menge	Zusätze	Menge	Zeit in Minuten								
						0	10	20	30	40	50	60	80	120
Pyridin	10	—	—	—	—	14,08	13,60	13,13	12,30	11,00	8,86	5,44		
Pyridin	10	Cetylalkohol	1 Mol	—	—	10,37	0,08							
Dioxan	10	—	—	—	—	19,30	13,31	12,87	12,55	11,78	11,68	11,00	9,44	
Dioxan	10	—	—	Pyridin	1 Mol	13,08	1,88		0,93					
Dioxan	10	—	—	Pyridin	$^1/_{12}$ Mol	12,66	10,38	7,18						
Dioxan	5	Cetylalkohol	1 Mol	Pyridin	1 Mol	8,16	0							
Dioxan	10	—	—	Pyridin Hydrochinon	1 Mol 10 mg	11,63	2,63	1,45	0,63		0,14			
Pyridin	10	—	—	Hydrochinon	10 mg	11,31	5,30	0						
Dioxan	10	—	—	$Ph.N.(CH_3)_2$	$^1/_4$ Mol	9,87	5,02	0,02						
Pyridin	10	—	—	Hydrochinon	10 mg	11,83	6,98	1,32						
Chlorbenzol	10	—	—	Pyridin	1 Mol	12,28	12,18		12,12		12,55			12,09
Benzol	10	—	—	Pyridin	1 Mol	7,15	6,05	5,10		4,65		4,48	4,42	

sung wurde mit 2-n. HCl und 2-n.Kaliumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die wässrigen Auszüge getrennt mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte wurden eine Stunde mit technischer Natriumbisulfitlösung geschüttelt, dann die Bisulfitverbindung abgenutscht. Es wurden 400 mg Bisulfitverbindung erhalten, was einer Ausbeute von 21% entspricht.

b) Die Reaktion wurde wie unter a ausgeführt und wie üblich aufgearbeitet. Die vereinigten Ätherauszüge wurden getrocknet und der Äther im Vakuum entfernt. Es blieben 1,07 g einer gelblichen Flüssigkeit zurück; daraus wurde nach folgendem Verfahren das 2,4-Dinitrophenylhydrazon dargestellt [46]):

Die berechnete Menge 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurde in der doppelten Menge konz. Schwefelsäure gelöst und mit der 10fachen Menge Alkohol versetzt. Zu dieser Lösung wurde die Karbonylverbindung, in wenig Alkohol gelöst, zugegeben. Wenn das Derivat nicht sofort ausfiel, wurde wenige Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, dann gekühlt und nach der Kristallisation abgenutscht. Das getrocknete 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde gewogen.

In diesem Falle wurden 2,4 g des Derivates erhalten, was, bezogen auf den Alkohol einer Ausbeute von 89% entspricht.

Testversuch: 700 mg frisch destillierten Benzaldehyds und 300 mg Benzylalkohol, 370 mg N-Chlorsuccinimid und 670 mg Succinimid in 670 mg Pyridin und 5 cm³ Benzol wurden wie üblich aufgearbeitet. Es wurde 1 g Neutralkörper erhalten, der mit einem Überschuss von 2,4-Dinitrophenylhydrazin nach den obigen Angaben 1,94 g 2,4-Dinitrophenylhydrazon lieferte. Theoretisch hätten sich 1,89 g bilden sollen.

c) 200 mg Benzylalkohol, 290 mg N-Chlorsuccinimid und 150 mg Pyridin wurden in 5 cm³ Chlorbenzol 5 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 2,5 Minuten trübte sich das Gemisch. Nach 5 Minuten wurde eine Probe von 1 cm³ entnommen und der Gehalt an N-Chlorsuccinimid bestimmt. Danach waren insgesamt noch 14 mg vorhanden. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 10 mg Benzoesäure erhalten und durch Titration nach der Hydroxylaminhydrochlorid-Methode 124 mg Benzaldehyd (62%) festgestellt. Da das Reaktionsgemisch nicht farblos war, war es sehr schwer, den Farbumschlag des Indikators von gelb nach blau festzustellen.

d) Einwirkung auf Benzaldehyd: 200 mg Benzaldehyd, 290 mg 86%igen N-Chlorsuccinimids und 150 mg Pyridin wurden in 5 cm³ Chlorbenzol 5 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, wobei das Gemisch sich gelb färbte. 1 cm³ wurde auf den Gehalt an N-Chlorsuccinimid untersucht. Danach waren noch 200 mg N-Chlorsuccinimid vorhanden, also erst 50 mg zersetzt (bezogen auf 100%).

2. Benzhydrol

500 mg Benzhydrol, 220 mg Pyridin und 430 mg N-Chlorsuccinimid (1,2 Mol) wurden in 5 cm³ Benzol auf dem Wasserbad erhitzt. Bei 80° setzte spontanes Aufsieden ein, das Gemisch trübte sich und nach 6 Minuten trennte es sich in zwei Schichten. Nach 20 Minuten wurde unterbrochen und wie üblich aufgearbeitet. Es wurden 540 mg Neutralteil erhalten, die 985 mg Benzophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon lieferten. Smp. 240–242° (Lit. 239° [47]). Ausbeute 97%.

Wurde das Erhitzen 30 Minuten lang fortgesetzt, so betrug die Ausbeute 80%.

3. Cyclohexanol

a) 500 mg Cyclohexanol wurden mit 665 mg N-Chlorsuccinimid (1 Mol) in 5 cm³ Benzol ohne Pyridinzusatz auf dem Wasserbad erhitzt. Es entwickelten sich heftig Chlor und Salzsäure, und nach dem Erkalten setzte sich Succinimid ab.

b) 500 mg Cyclohexanol und 400 mg Pyridin wurden mit 1 Mol N-Chlorsuccinimid in 5 cm³ Benzol auf dem Wasserbad erhitzt, wobei nach kurzer Zeit spontanes Aufsieden eintrat. Nach 5 Minuten wurde wie üblich aufgearbeitet. Es wurden 700 mg Cyclohexanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (Ausbeute 50%) erhalten, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 150–157° (162° [47]) schmolz.

4. Zimtalkohol

500 mg Zimtalkohol, 600 mg N-Chlorsuccinimid und 370 mg wasserfreies Natriumacetat wurden in 5 cm³ Eisessig 4 Stunden am Rückfluss erhitzt. Dann wurde wie üblich aufgearbeitet und aus den 450 mg Neutralkörper ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon bereitet.

---

[46]) *F. Wild*, Characterisation of organic compounds, Cambridge 1948, p. 114.
[47]) *F. Wild*, loc. cit. p. 140.

Es fielen in geringer Menge dunkelrote Kristalle vom Smp. 206–219° aus. Aus Benzol umkristallisiert schmolzen sie bei 250–254° (Lit. 255° für Zimtaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon [48]).

In Benzol auf dem Wasserbad wurde der charakteristische spontane Reaktionseinsatz nicht festgestellt. In Pyridin allein und in Pyridin mit Natriumacetat, ebenso bei kürzeren Erhitzungszeiten, wurde überhaupt kein Dinitrophenylhydrazon erhalten.

5. Cetylalkohol

a) 920 mg Cetylalkohol, 300 mg Pyridin und 500 mg N-Chlorsuccinimid wurden in 5 cm³ Chlorbenzol auf dem Wasserbad erhitzt, wobei die Reaktion den gewohnten Verlauf zeigte. Nach 20 Minuten wurde wie üblich aufgearbeitet und der Aldehydgehalt titrimetrisch bestimmt. Danach sollten sich 135 mg Palmitinaldehyd gebildet haben.

b) In einem analogen Ansatz wurde der erhaltene Neutralkörper vom Smp. 42,4–49° durch Umkristallisieren gereinigt. Es wurde nur Alkohol erhalten (Lit. Smp. 49° [49]).

c) 460 mg Cetylalkohol wurden in analogem Ansatz 15 Minuten in Chlorbenzol erhitzt, dann wie üblich aufgearbeitet und die vereinigten ätherischen Auszüge 16 Stunden mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Es bildete sich kein Niederschlag.

6. n-Butanol

500 mg n-Butanol, 660 mg Pyridin und 900 mg N-Chlorsuccinimid wurden in 5 cm³ Benzol auf dem Wasserbad erhitzt, wobei die Reaktion den gewöhnlichen Verlauf zeigte. Nach 30 Minuten wurde unterbrochen und wie üblich aufgearbeitet, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther langsam abdestilliert. Der Rückstand gab mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin keinen Niederschlag.

7. Gärungsamylalkohol

a) 200 mg Amylalkohol wurde zur warmen Lösung von 200 mg N-Chlorsuccinimid in 5 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Nach wenigen Minuten trat Chlorgeruch auf.

b) 320 mg Amylalkohol und 520 mg N-Chlorsuccinimid wurden in 5 cm³ Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach 7 Stunden war Chlor nachweisbar.

c) 2 g Amylalkohol wurden mit 3.2 g N-Chlorsuccinimid in 30 cm³ Chlorbenzol bei 0° im Dunkeln stehengelassen. Nach 10 Stunden war alles N-Chlorsuccinimid verschwunden, das Gemisch gelb gefärbt und Chlor und Salzsäure nachweisbar. Es wurde bei 25° eingeengt, wobei ein esterähnlich riechender Rückstand erhalten wurde.

d) 2 g Amylalkohol, 3.2 g N-Chlorsuccinimid und 1,75 g Pyridin wurden in 20 cm³ Chlorbenzol bei 0° 24 Stunden im Dunkeln stehengelassen.

Das N-Chlorsuccinimid ging nicht in Lösung und es entwickelte sich kein Chlor. Der Bodenkörper bestand aus N-Chlorsuccinimid (Smp. 148–149°).

e) 5 g Amylalkohol wurden bei 95° zu 8.8 g N-Chlorsuccinimid in 10 cm³ Chlorbenzol und 4,6 Pyridin getropft. Die Reaktion war exotherm und wurde durch die Geschwindigkeit des Zutropfens bei 100–105° gehalten. Als kein Oxydationsmittel mehr nachweisbar war, wurde abgekühlt und wie üblich aufgearbeitet, die ätherischen Auszüge getrocknet und bei Normaldruck fraktioniert. Bis zu einer Badtemperatur von 130° ging kein Isovaleraldehyd über (Sdp. 92° [50]). Der Rückstand wurde bei 11 mm weiterfraktioniert. Der Vorlauf bis 70° enthielt grosse Mengen Amylalkohol (Sdp.46°), dann wurden bei 70–75° 760 mg einer Flüssigkeit von bananenartigem Geruch erhalten, die bei Atmosphärendruck einen Siedepunkt von 180–186° hatte. Für Isovaleriansäure-isoamylester wird 190° angegeben [39]).

f) In einem analogen Ansatz wurde mit freier Flamme auf 100° erhitzt und dann, ohne Rücksicht auf das Steigen der Temperatur, innert 2 Minuten Amylalkohol zulaufen gelassen. Es trat dabei Chlorgeruch auf. Das Gemisch wurde nach dem Erkalten wie üblich aufgearbeitet, die Ätherlösungen gemeinsam getrocknet und der Äther im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde fraktioniert, wobei wiederum kein Isovaleraldehyd erhalten wurde. Die bei 69–76° (11 mm) siedende Fraktion wurde ein zweites Mal fraktioniert. Der Siedepunkt stieg dabei ziemlich konstant und sämtliche Fraktionen zeigten eine positive Halogenprobe nach *Beilstein*.

---

[48]) *F. Wild*, loc. cit. p. 138.

[49]) *C. D. Hodgman*, "Handbook of chemistry and physics", p. 705.

[50]) *R. L. Shriner* und *R. C. Fuson*, "The systematic identification of organic compounds". New York 1947, p. 188.

8. Cholesterin

500 mg Cholesterin und 170 mg N-Chlorsuccinimid wurden in 5 cm³ Pyridin auf dem Wasserbad erhitzt. Nach einer Stunde wurden weitere 90 mg (0,5 Mol) N-Chlorsuccinimid zugesetzt, nach einer weiteren Stunde nochmals. Nach 3 Stunden Reaktionszeit wurde abgebrochen und wie üblich aufgearbeitet. Es wurden 420 mg Neutralkörper erhalten, die über 12 g Al_2O_3 chromatographiert wurden.

Fraktion		Menge	Smp.
6	Petroläther/Benzol 1:4	90 mg	72—78,5°
7	Petroläther/Benzol 1:9	40 mg	69—81,5°
9	Benzol/Äther 9:1	50 mg	84,5—97°
10	Benzol/Äther 4:1	80 mg	90,5—132°

Die Fraktionen 6 und 7 wurden gemeinsam dreimal aus Aceton/Methanol umkristallisiert und schmolzen bei 79–81°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Cholestenon lag bei 79,5–81° (Smp. von Cholestenon 78,5–80,5°). Die Ausbeute von 130 mg entspricht 26%.

Der Rest des eingesetzten Materials verteilte sich auf die übrigen Fraktionen, wo zum Teil Harze und zum Teil Produkte mit hohen Schmelzpunkten erhalten wurden, die wir jedoch nicht weiter untersuchten.

Einstündiges Erhitzen in Eisessig mit Natriumacetat lieferte nur Ausgangsmaterial. Nach 15minütigem Erhitzen in Pyridin wurde ebenfalls nur Cholesterin erhalten.

Versuche mit tert. Butylhypochlorit.

Darstellung von tert. Butylhypochlorit

In 50 g tert. Butanol in Natronlauge (74 g NaOH in 250 cm³ Wasser) wurde unter Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalz ein möglichst rascher Chlorstrom eingeleitet, wobei die Temperatur aber unterhalb 0° gehalten wurde. Als die Lösung mit Chlor gesättigt war, wurde unterbrochen und der wässrige Teil im Scheidetrichter abgetrennt. Die gelbe Esterschicht wurde mit eiskalter Sodalösung säurefrei, dann mit kaltem Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Die Gesamtausbeute betrug 61 g (83%). Bei der Destillation in einer Glasschliffapparatur ging die Hauptmenge (51 g) bei 68–80° über (Ausbeute 69%).

Jodometrische Gehaltsbestimmung

288,6 mg Ester wurden mit 10 cm³ n.Natronlauge und 10 cm³ n.Kaliumjodidlösung übergossen und 10 Minuten stehengelassen. Dann wurde mit 10 cm³ 2-n.Schwefelsäure versetzt und das ausgeschiedene Jod sofort mit 0,1-n.Thiosulfatlösung, unter Verwendung von einigen Tropfen Stärkelösung als Indikator, titriert. Es wurden 53,26 cm³ Thiosulfat verbraucht. Daraus berechnete sich eine Reinheit des Produktes von 100,2%.

Beständigkeitsuntersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln

1 cm³ tert. Butylhypochlorit wurde mit 1 Mol Pyridin bei 25° stehen gelassen. Die zur Zeit t anwesende Menge Oxydationsmittel ist in cm³ 0,1-n.Thiosulfatlösung angegeben.

Lösungsmittel	cm³	Licht verhältnisse	Zeit						
			0'	10'	20'	40'	2 h	13 h	50 h
abs. Äther	20	Laborlicht	7,62	6,95	5,97	0,04			
Tetrachlor-kohlenstoff	20	Laborlicht	8,52	8,52	8,50	8,46		7,93	
Petroläther 30—50°	20	Licht-ausschluss	8,84		8,70		7,46		6,00

Dehydrierungsversuche

Allgemeine Arbeitsmethode

Der zu dehydrierende Alkohol wurde mit der berechneten Menge Pyridin in einem Fünfhalskolben mit eingeschliffenem Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Tropftrichter vorgelegt und das Dehydrierungsmittel unter Rühren zugetropft.

1. Cyclohexanol

a) 4,6 g Cyclohexanol und 3,75 g Pyridin wurden in 25 cm³ absoluten Äthers auf 15⁰ gehalten und unter Rühren mit 10 Tropfen tert. Butylhypochlorit versetzt. Das farblose Gemisch färbte sich gelb, während sich die Temperatur ca. 20 Sekunden lang nicht veränderte. Dann begann sie plötzlich zu steigen, während im gleichen Augenblick ein weisser, kristalliner Niederschlag ausfiel. Durch Kühlen mit Eiswasser und Regulieren des Zutropfens wurde die Temperatur bei 15⁰ gehalten und die Reaktion auf diese Weise innert 30 Minuten zu Ende geführt. Nach üblichem Aufarbeiten wurden die vereinigten Ätherauszüge über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde bei 63 mm fraktioniert. Es gingen bei 80,5–82⁰ 2,25 g reinen Cyclohexanons über. In den übrigen Fraktionen wurde durch Überführen einer aliquoten Menge in das 2,4-Dinitrophenylhydrazon der Gehalt an Cyclohexanon bestimmt. Die Gesamtausbeute an Keton betrug 3,83 g, entsprechend 84%.

b) 19,5 cm³ Cyclohexanol und 24,5 cm³ Pyridin wurden in 20 cm³ absoluten Äthers mit 20 cm³ tert. Butylhypochlorit versetzt. Nach Zugabe einiger Tropfen stieg die Temperatur nach kurzer Induktionszeit plötzlich spontan. Durch Kühlen mit Eis-Kochsalz wurde die Reaktion bei —18⁰ innert einer Stunde zu Ende geführt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat durch eine 15 cm Widmerkolonne fraktioniert. Es wurden 5 g einer Flüssigkeit vom Sdp. 32,5–33,5⁰ erhalten, ferner 7,48 g Butanol vom Sdp. 80,5⁰ und der Brechung n_D^{16} 1,3894 (Lit. Sdp. 82⁰, n_D^{20} 1,3878 [51]). Tert. Butanol wurde noch durch das Phenylurethan charakterisiert; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin schmolz es bei 134–135⁰ (Lit. 136⁰ [52]). Der Rückstand wurde bei 36 mm in einer Vigreuxkolonne weiter fraktioniert, wobei 14,11 g Cyclohexanon (identifiziert als 2,4-Dinitrophenylhydrazon) neben 1,74 g Cyclohexanol erhalten wurden.

c) In diesem Versuch wurde analog b gearbeitet, jedoch in Tetrachlorkohlenstoff. Die Reaktion zeigte den üblichen Verlauf. Als sie beendet war, wurde vom ausgeschiedenen Pyridinhydrochlorid abfiltriert und mit Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen. Das Filtrat wurde durch eine 15 cm Widmerkolonne fraktioniert. Es wurde kein bei 32–33⁰ siedendet Produkt erhalten, wodurch die Bildung von Isopropylmethyläther (Sdp. 32,5⁰, n_D^{20} 1,3576 [53]) ausgeschlossen war. Nach kurzem Vorlauf bis 69⁰ ging ein azeotropes Gemisch von tert. Butanol und Tetrachlorkohlenstoff über. Bei 12 mm wurden durch Fraktionieren des Rückstandes 16,2 g Cyclohexanon, n_D^{18} 1,4547 (Lit. 1,4507 [54]) (90,5%) neben 1,11 g Cyclohexanol, n_D^{18} 1,4641 (Lit. 1,4656 [54]) (6%) erhalten.

2. Benzylakohol

5 g Benzylalkohol wurden in üblicher Reaktion in Tetrachlorkohlenstoff bei 20–22⁰ mit tert. Butylhypochlorit dehydriert. Die Reaktion zeigte den gewohnten Verlauf. Der Niederschlag wurde abgenutscht und das Filtrat wie üblich aufgearbeitet. Es wurden 60 mg Benzoesäure vom Smp. 113–123⁰ (Lit. 121⁰ [55]) und 2,88 g Benzaldehyd, einer Ausbeute von 60% entsprechend, erhalten.

3. Zimtalkohol

3,1 g Zimtalkohol wurden in 20 cm³ absoluten Äthers in üblicher Weise mit tert. Butylhypochlorit behandelt. Es bildete sich dabei nicht der charakteristische Niederschlag von Pyridinhydrochlorid, sondern bei 30⁰ entstand bei exothermer Reaktion eine harzige, gelbe Masse. Es wurde wie üblich aufgearbeitet. Aus dem roten Öl, das resultierte (Sdp. 13 mm 144–148⁰) wurde in Spuren ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon erhalten, das, aus Benzol umkristallisiert, bei 244–252⁰ schmolz (Lit. 255⁰ [48]).

[51]) *C. D. Hodgman*, loc. cit. p. 675.
[52]) *R. L. Shriner* und *R. C. Fuson*, loc. cit. p. 185.
[53]) *Beilstein*, I, 362.
[54]) *C. D. Hodgman*, loc. cit. p. 733.
[55]) *R. L. Shriner* und *R. C. Fuson*, loc. cit. p. 183.

4. *Cetylalkohol*

5,7 g Cetylalkohol wurden in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff mit tert. Butylhypochlorit behandelt. Erst oberhalb 25° trat exotherme Reaktion ein, wobei sich nur geringe Mengen Pyridinhydrochlorid bildeten. Nach üblicher Aufarbeitung wurde ein weisser, kristallisierter Neutralkörper vom Smp. 36–49° erhalten. Es konnte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin kein Aldehyd nachgewiesen werden (Lit. Smp. des Alkohols 49°, des Aldehyds 34° [56]).

5. *n-Butanol*

6,86 g n-Butanol wurden in 40 cm³ Petroläther in üblicher Weise mit tert. Butylhypochlorit behandelt. Erst oberhalb 25° setzte exotherme Reaktion ein und es bildete sich in nur geringem Masse Pyridinhydrochlorid. Es wurde wie üblich aufgearbeitet. 430 mg eines festen Rückstandes wurden nicht näher untersucht. Die Ätherlösungen wurden zunächst bei Atmosphärendruck fraktioniert. In den bis 85° destillierenden Fraktionen war kein Butyraldehyd (Sdp. 74° [48]) nachweisbar. Die höhersiedenden Teile wurden bei 62 mm weiterfraktioniert, wobei bis 64° Butanol überging (Sdp. bei Atmosphärendruck 113–117°). Bei 64–89° wurden 2,55 g eines Gemisches erhalten, das hauptsächlich aus Buttersäurebutylester bestand. Bei Atmosphärendruck destilliert, zeigte die Hauptmenge einen Sdp. von 160–163° (Lit. 165° [57]). Buttersäure-tert. Butylester konnte nur in unwesentlicher Menge vorhanden sein (Sdp. 145–146° [48]).

6. *Gärungsamylalkohol*

a) 5 cm³ Amylalkohol wurden in 40 cm³ Petroläther wie üblich mit tert. Butylhypochlorit behandelt. Erst bei 30–34° trat exotherme Reaktion ein. Nach üblicher Aufarbeitung wurde zunächst bei Atmosphärendruck fraktioniert. Dabei ging bis zu einer Badtemperatur von 140° kein iso-Valeraldehyd (Sdp. 92° [50]) über. Der Rückstand wurde bei 14 mm weiterfraktioniert. Bis 46° wurden 1,68 g Alkohol (Lit. Sdp. 14 mm 46° [59]) erhalten, bei 47–77° ein esterähnlich riechendes Gemisch. Dieses wurde bei Atmosphärendruck nochmals destilliert, wo bei 184–188° 530 mg Flüssigkeit übergingen (Lit. Isovaleriansäure-isoamylester Sdp. 187°, 190°, Sdp. 17 mm 83° [39]).

b) 5 cm³ Amylalkohol in 20 cm³ tert. Butanol wurden ohne Pyridinzusatz mit tert. Butylhypochlorit behandelt. Bei 63° setzt exotherme Reaktion ein, wobei sich Chlor entwickelte. Nachdem alles tert. Butylhypochlorit zugesetzt war, wurde das Gemisch im Kolben mit festem Kaliumhydrogencarbonat versetzt und 10 Minuten weitergerührt. dann wurde mit Wasser aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet.Beim Fraktionieren unter Normaldruck wurde kein Butylchlorid (Sdp. 51° [60]) erhalten. ferner ging bis zu einer Badtemperatur von 150° kein Aldehyd über. Der Rückstand wurde bei 13 mm fraktioniert. Der Vorlauf bis 43° bestand aus Amylalkohol. Die höheren Fraktionen siedeten über einen weiten Bereich. Es wurde bei 139–140,5° (14 mm) eine halogenhaltige Substanz isoliert, deren Analysenwerte sehr schlecht auf einen monochlorierten Ester stimmten. Die Untersuchungen wurden in dieser Richtung nicht weitergeführt.

Keine Fraktion gab mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin eine positive Aldehydreaktion.

c) Zu 20 cm³ Amylalkohol ohne Pyridin wurden bei 60° in exothermer Reaktion 5,2 cm³ tert. Butylhypochlorit zugetropft, wobei starke Chlorentwicklung auftrat. Nach dem Erkalten wurde mit 3 g fester Soda versetzt, dann mit Wasser aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Aus einer bei 89–93° (740 mm) siedenden Fraktion wurden Spuren eines 2,4-Dinitrophenylhydrazons erhalten, das, aus Alkohol umkristallisiert, bei 103–118° schmolz (Lit. Smp. für Isovaleraldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon 123° [50]). Es war zu wenig Substanz zur weiteren Reinigung vorhanden.

Bei der Fraktionierung des Rückstandes bei 14 mm wurden 3,2 g einer bei 140–143° siedenden Flüssigkeit erhalten. Sie wurde 8 Tage über 2-n. HCl stehen gelassen und dann wie üblich aufgearbeitet und wiederum fraktioniert. Durch mehrmaliges Destillieren wurde die Hauptmenge gereinigt und eine bei 148–149° 18 mm siedende Probe zur Analyse gegeben. Die Analysenwerte stimmten in grober Annäherung auf die Formel $C_{15}H_{31}O_2Cl$. Wir vermuten in diesem Produkt ein monochloriertes Isovaleraldehyd-di-isoamylacetal.

---

[56]) *F. Reindel, A. Weickmann, S. Picard, K. Lubec* und *P. Turola*, A. **544**, 116 (1940).
[57]) *F. Wild*, loc. cit. p. 202.
[58]) *K. W. F. Kohlrausch* und *R. Skrabal*, Sitzungsberichte, **146**, 377 (1937).
[59]) *Beilstein*, I, 394.
[60]) *R. L. Shriner* und *R. C. Fuson*, loc. cit. p. 214.

3,808 mg Subst. gaben 9,03 mg CO_2 und 3,97 mg H_2O
3,108 mg Subst. gaben 7,38 mg CO_2 und 3,19 mg H_2O
4,41 mg Subst. brauchten 1,86 cm^3 $AgNO_3$
5,10 mg Subst. brauchten 2,11 cm^3 $AgNO_3$

$C_{15}H_{31}OCl_2$ Ber. C 64,59 H 11,23 Cl 12,71%
Gef. C 64,71 H 11,66 Cl 10,75%
Gef. C 64,80 H 11,48 Cl 10,54%

d) Zu 10 cm^3 Amylalkohol in 20 cm^3 Petroläther wurden im üblichen Verfahren 10 cm^3 tert. Butylhypochlorit im Laufe einer halben Stunde bei 31–33° zugetropft. Nach dem üblichen Aufarbeiten wurden, neben 27% Ausgangsalkohol, 3,43 g einer bei 81–83° (18 mm) übergehende Flüssigkeit erhalten. Sie wurde nochmals fraktioniert und eine bei 76,5° (14 mm) übergehende Fraktion wurde analysiert. n^{18}_D 1,4156 (Lit. für i-Valeriansäure-i-amylester $n^{18,7}_D$ 1,4130; Sdp. 11 mm 72°. Sdp. 17 mm 83° [39]).

3,644 mg Subst. gaben 9,27 mg CO_2 und 3,95 mg H_2O
4,094 mg Subst. gaben 10,35 mg CO_2 und 4,38 mg H_2O
$C_{10}H_{20}O_2$ Ber. C 69,70 H 12,00%
Gef. C 69,42 H 12,13%

d) 5 g Amylalkohol wurden mit der Lösung von 11.5 g (2 Mol) Kaliumhydrogencarbonat in 50 cm^3 Wasser gerührt und auf übliche Weise bei 50° mit 7 cm^3 tert. Butylhypochlorit versetzt. Die Reaktion war nicht exotherm. Nach dem Verschwinden des Oxydationsmittels wurde wie üblich aufgearbeitet, wobei 1 g i-Valeriansäure, nicht zu verkennen am Geruch (20%), und 400 mg Ester (8%) (Sdp. 13 mm 44–46°) erhalten wurden.

7. n-Hexanol

100 g n-Hexanol (Kp. 16 mm 95–97°) und 73 g absoluten Pyridins wurden in 200 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff in einem Dreihalskolben bei 16° unter Rühren mit 5 cm^3 tert. Butylhypochlorit (frisch bereitet) versetzt. Die Temperatur stieg auf 31°. Das Reaktionsgemisch entfärbte sich und nachdem es sich etwas abgekühlt hatte, begann weisses Pyridinhydrochlorid auszukristallisieren. Auf diese Weise wurden insgesamt 114 cm^3 tert. Butylhypochlorit (1 Mol) zugesetzt, wobei die Reaktion gegen Schluss deutlicher langsamer verlief. Nach üblichem Aufarbeiten wurden 81,15 g n-Capronsäure-n-Hexylester (Kp. 13 mm 116–120°) erhalten, was einer Ausbeute von 83% entspricht. n^{18}_D 1,4254, Lit.: n^{20}_D 1,4224 [61]).

8. Phenylmethylcarbinol

10 g Phenylmethylcarbinol wurden bei 25° in gewohnter Weise mit 9 cm^3 tert. Butylhypochlorit behandelt. Die Reaktion zeigte den normalen Verlauf. Nach beendetem Zutropfen wurde noch 20 Minuten weitergerührt bis kein Oxydationsmittel mehr nachweisbar war und dann wie üblich aufgearbeitet. Bei 82–87° destillierten bei 13 mm 8,07 g (83%) Acetophenon, identifiziert als 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Smp. 249,5–251,5° (Lit. 250° [47]).

9. Mandelsäure

1,5 g Mandelsäure wurden in 10 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff und 2,1 cm^3 Pyridin bei 22° in gewohnter Weise mit 2,86 cm^3 (2 Mol) tert. Butylhypochlorit zur Reaktion gebracht. Als kein Oxydationsmittel mehr nachgewiesen werden konnte, wurde wie üblich aufgearbeitet. Es wurden 1,09 g Neutralkörper isoliert, der über das 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Smp. 238°) als Benzaldehyd identifiziert wurde (Lit. Smp. 237° [48]).

10. Cholesterin

a) 2 g Cholesterin wurden in 10 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff ohne Pyridin mit 650 cm^3 tert. Butylhypochlorit bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es trat keine exotherme Reaktion ein. Das Gemisch wurde 2 Stunden unter eine Uviol-Lampe gestellt. Nach dieser Zeit war kein Oxydationsmittel mehr nachweisbar, aber auch kein Chlor- oder Salzsäuregeruch festzustellen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, wobei 2,31 g Substanz erhalten wurden. 720 mg wurden über 20 g Al_2O_3 (Brockmann) chromatographiert.

---

[61]) C. **41**, I, 1663.

Fraktion	Gemisch	Menge	Smp.
1—10	nicht kristallisierende Fraktionen		
11	Benzol/Äther 1:9	170 mg	78—84⁰+106⁰
12	Benzol/Äther 1:19	50 mg	72,5—78,5⁰

Die Fraktionen 11 und 12 hatten einen Mischschmelzpunkt von 72,5–85,5^0. Sie wurden gemeinsam aus Alkohol umkristallisiert und hatten einen Smp. von 80,5–86,5^0, wobei die Schmelze noch gelöste Kristalle enthielt, die bei 109,5^0 schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit Cholestenon war bei 61–73,5^0. Die Halogenprobe (Aufschluss mit metallischen Natrium) war positiv. Es handelte sich wohl um das Gemisch zweier Körper, das nicht weiter aufgearbeitet wurde.

b) 2 g Cholesterin wurden mit 470 mg Pyridin und 650 cm^3 tert. Butylhypochlorit 20 Stunden bei 25^0 vor Licht geschützt stehen gelassen. Nach dieser Zeit war kein Oxydationsmittel mehr nachweisbar und es wurde wie üblich aufgearbeitet, wobei 1,93 g Neutralkörper erhalten wurden. 400 mg wurden über 10 g Al_2O_3 (Brockmann) chromatographiert.

Fraktion	Gemisch	Menge	Smp.
6	Benzol	20 mg	65—69⁰
7	Benzol + 2% Äther	25 mg	72,5—82⁰
8	Benzol + 5% Äther	20 mg	71—85,5⁰

Die übrigen Fraktionen lieferten nicht kristallisierende Produkte. Fraktionen 6–8 aus Methanol umkristallisiert, hatten einen Smp. von 75,5–80,5^0. Mischschmelzpunkt mit Cholestenon 61–76,5^0. Aufschluss mit Natrium gab eine positive Halogenreaktion.

Versuche mit metallorganischen Verbindungen

1. Natriumcetylat

300 mg Natrium wurden in 10 cm^3 Xylol pulverisiert, das Xylol dekantiert und das Natrium mit absolutem Benzol gewaschen. Dann wurde mit 20 cm^3 absoluten Benzols versetzt und mit 3,15 g Cetylalkohol 5½ Stunden am Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde auf 0^0 gekühlt und mit tert. Butylhypochlorit versetzt. Es trat sofort Reaktion unter knatterndem Geräusch ein, wobei schwacher Chlorgeruch auftrat. Erst nachdem 3 Mol Oxydationsmittel zugesetzt waren, blieb eine positive Reaktion mit Jodstärkepapier bestehen. Nach 2 Stunden wurde das Benzol im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Äther aufgenommen und mit technischer Bisulfitlösung geschüttelt. Es bildete sich ein geringfügiger Niederschlag einer Bisulfitverbindung.

Versuche mit Chlormagnesiumalkoholaten

In einem Vierhalskolben mit Vibrator, Rückflusskühler, Thermometer und Tropftrichter wurde der zu dehydrierende Alkohol in wenig Äther vorgelegt. Auf dem Tropftrichter befand sich, mit Schliff angefügt, ein Rückflusskühler mit durchgehendem Tropftrichter, der, zum Druckausgleich, durch ein T-Rohr hindurch führte. Alle Öffnungen wurden mit Calciumchloridrohren verschlossen. Im unteren Tropftrichter wurden Magnesiumspäne mit absolutem Äther gewaschen, dann wurde darin durch Zutropfen von n-Butylchlorid und Zünden mit einem Jodkritall die entsprechende Grignardverbindung her-

gestellt. n-Butylchlorid wurde gewählt, weil daraus die Grignardverbindung leicht und in guter Ausbeute hergestellt werden konnte und weil bei der nachfolgenden Zerewitinoff-Reaktion gasförmiges n-Butan entwickelt wurde, so dass während der Dehydrierung nur die gewünschten Lösungsmittel anwesend waren. Benzylchlorid lieferte Toluol, das von tert. Butylhypochlorit angegriffen werden könnte.

Nach beendetem Umsatz des Butylchlorids mit Magnesium wurde die Grignardlösung aus dem Tropftrichter mit Hilfe von Druckluft durch Glaswolle zum vorgelegten Alkohol filtriert und zwar so schnell, dass die Reaktion nicht allzu heftig wurde. Die Oxymagnesiumverbindungen fielen entweder kristallin oder als zähe Breie aus. Es hat sich dabei erwiesen, dass nur mit Hilfe eines Vibrators genügende Durchmischung stattfand, gewöhnliches Rühren versagte.

Es wurde soviel der Grignardlösung zugesetzt, dass der Gilmantest [62]) eben positiv ausfiel; dann wurde bis zu seinem Verschwinden wieder Alkohol zugegeben.

Der Äther wurde aus dem Kolben herausdestilliert und durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzt und die Suspension der Oxymagnesiumverbindung in Tetrachlorkohlenstoff gut durchmischt. Dann wurde unter starkem Vibrieren bei 50° tert. Butylhypochlorit zugetropft, nachdem der Tropftrichter vorher ausgewechselt worden war. Bei exothermer Reaktion bildete sich ein dicker Niederschlag von Magnesiumchlorid oder Butoxymagnesiumchlorid. Unter gelegentlichem Erwärmen wurde das Vibrieren fortgesetzt, bis alles Oxydationsmittel verschwunden war. Dann wurde in der Kälte mit Wasser aufgenommen, mit 2-n.HCl gegen Kongo angesäuert und wie üblich aufgearbeitet. Die Bestimmung der gebildeten Karbonylverbindungen geschah nach den schon genannten Methoden.

2. Cetylalkohol

10 g Cetylalkohol wurden zum Trocknen mit einigen cm³ Benzol abgedampft und in Äther in der beschriebenen Aparatur mit der Lösung von n-Butylmagnesiumchlorid in Äther versetzt. Da die berechnete Menge Magnesium verwendet worden war, blieb infolge unvollständiger Bildung der Butylmagnesiumverbindung ein Teil des Alkohols unangegriffen. Ferner wurde in diesem Versuch mit einem Schliffrührer gearbeitet. Bei der Zugabe von tert. Butylhypochlorit trat schwacher Chlorgeruch auf. Die Reaktion setzte bei 50° exotherm ein und wurde durch Kühlen mit Wasser etwas gemässigt. Es bildete sich ein dicker, weisser Niederschlag, in dem wir Magnesiumchlorid vermuteten. Als kein Oxydationsmittel mehr nachweisbar war, wurde mit Wasser versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Die ätherische Lösung wurde mit technischer Natriumbisulfitlösung über Nacht geschüttelt, der Niederschlag abgenutscht und durch Wärmen mit 2-n. Sodalösung auf dem Wasserbad zersetzt, ausgeäthert und neutral gewaschen. Aus 200 mg wurde das 2,4-Dinitrophenylhydrazon hergestellt, das bei 60–98° schmolz. Auch durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Smp. nicht über 98° (Lit.: 105–107° [56]).

3. Gärungsamylalkohol

Zu 12,5 cm³ Amylalkohol wurde unter Rühren die ätherische Lösung von Butylmagnesiumchlorid (aus 3 g Magnesiumspänen und 11,6 g Butylchlorid) zugetropft. Es bildete sich ein zäher, nicht kristallisierter Niederschlag der Oxymagnesiumverbindung, der vom Rührer nicht zerschlagen werden konnte. Das Gemisch wurde mit 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff verdünnt und portionenweise mit 12,2 cm³ tert. Butylhypochlorit versetzt, wobei eine exotherme Reaktion eintrat, die durch das Zutropfen reguliert wurde. Ein dicker, weisslicher Niederschlag, in dem wir Magnesiumchlorid vermuteten, löste den ursprünglichen ab. Als kein Oxydationsmittel mehr nachweisbar war, wurde mit Wasser versetzt, wobei leichte Erwärmung eintrat. Die wässrige Lösung reagierte alkalisch gegen Lackmus und wurde mit 2-n.HCl gegen Kongo angesäuert. Dann wurde wie üblich aufgearbeitet.

Bei der Fraktionierung wurden bis 46° (16 mm) 7,9 g (63%) Amylalkohol zurückerhalten (Phenylurethan Smp. 52–56°; Lit. 55° [52]). Dann gingen bei 99–126° 3,3 g (26%) Flüssigkeit über, die durch weiteres Fraktionieren gereinigt wurden. Ein bei 120–124° (14 mm) übergehendes Produkt hatte die Brechung $n_D^{17,5}$ 1,4260.

Literaturwerte: *Ester* Sdp. 11 mm 72° n_D^{20} 1,4130 [39])
Sdp. 17 mm 83°

---

[62]) *H. Gilman*, "Organic chemistry" 2. ed. New York 1947, p. 496.

α, β, ungesättigter *Aldehyd* Sdp. 12 mm 76° n_D^{20} 1,440 [63])

Sdp. 18 mm 87°

Aldol Sdp. 20 mm 130° [63])

Sdp. 17 mm 122°

Es liess sich daraus ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon darstellen, welches, dreimal aus Alkohol umkristallisiert, den Smp. 121–123,5° hatte. Die Literatur gibt für i-Valeraldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon den Smp. 123° [50]). Um sicherzustellen, dass es sich nicht um das Derivat des Aldols oder Acroleins handeln konnte, wurde eine Probe analysiert.

4,720 mg Subst. gaben 8,59 mg CO_2 und 2,19 mg H_2O
4,560 mg Subst. gaben 8,26 mg CO_2 und 2,13 mg H_2O
2,640 mg Subst. gaben 0,500 cm^3 N bei 729 mm/22°

$C_{11}H_{14}N_4O_4$ Ber.	C 49,61	H 5,31	N 21,05%
Gef.	C 49,67	H 5,20	N 21,02%
Gef.	C 49,43	H 5,23	

Die Grignardlösung kann nicht aus Jodiden hergestellt werden, da sonst mit tert. Butylhypochlorit Jodabscheidung erfolgt.

Es wurde in keinem Versuch der monomere Aldehyd, sondern immer nur Aldol erhalten.

3. Zimtalkohol

Mit 5 g Zimtalkohol und der Grignardlösung von 910 mg Magnesium und 4,3 cm^3 Benzylchlorid wurde die Reaktion in Äther entsprechend der allgemeinen Arbeitsmethode durchgeführt. Die Oxymagnesiumverbindung fiel in weissen Kristallen aus. Wiederum war nach dem Versetzen mit Wasser der wässrige Teil alkalisch und wurde angesäuert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde bei 24 mm fraktioniert.

1. –134° $n_D^{18,5}$ 1,5741
2. 135–144° $n_D^{18,8}$ 1,5609
3. 147–154° $n_D^{18,5}$ 1,5689

Die Literaturwerte sind:

Zimtalkohol	Sdp. 14 mm	142–145°	n_D^{20}	1,5819 [64])
Zimtaldehyd	Sdp. 20 mm	128–130°	n_D^{20}	1,6194 [65])

Aus den Fraktionen 1 und 2 wurde in aliquoten Mengen der Aldehydgehalt über das 2,4-Dinitrophenylhydrazon bestimmt. Danach war eine Gesamtmenge von 600 mg Aldehyd vorhanden, was einer Ausbeute von 12% entspricht.

4. Heptylalkohol

10 g n-Heptylalkohol wurden genau nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 10 g tert. Butylhypochlorit behandelt. Nach beendeter Reaktion wurde mit Wasser aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden 36 Stunden mit technischer Natriumbisulfitlösung geschüttelt, wobei 3,7 g Bisulfitverbindung erhalten wurden, entsprechend einer Ausbeute an Oenanthaldehyd von 20%.

Die Bisulfitverbindung wurde mit warmer Sodalösung zersetzt, der Aldehyd in Äther aufgenommen und neutral gewaschen. Nach dem Entfernen des Äthers im Vakuum wurde er destilliert, wobei er bei 152–155° unter Atmosphärendruck überging (Lit. 155° [48]). Aus einer Probe wurde das 2,4-Dinitrophenylhydrazon dargestellt. Es schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 107–108,5° (Lit. 108° [48]).

---

[63]) *J. U. Nef*, A. **318**, 160 (1901).
[64]) *Beilstein*, VI, 570.
[65]) *Beilstein*, VII, 349.

Chlorierungsreaktionen

1. Diäthyläther

a) 20 cm³ Äther wurden mit 20 cm³ tert. Butylhypochlorit vor Licht geschützt stehen gelassen. Nach 10 Minuten siedete das Gemisch auf und am Geruch war Acetaldehyd und Chlor kenntlich.

b) 40 cm³ absoluten Äthers wurden bei 17° unter Rühren mit tert. Butylhypochlorit versetzt. Als 12 cm³ zugetropft waren, setzte eine exotherme Reaktion ein, die durch Kühlen bei 30° gehalten wurde. Nach 30 Minuten war das Gemisch entfärbt. Während der ganzen Reaktion war schwacher Acetaldehydgeruch festzustellen. Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert. Bis 80° ging ein salzsäurehaltiges Destillat über. Bis 82° destillierte etwas tert. Butanol. α-Chloräther (Sdp. 92–95° [66]) wurde keiner festgestellt. Der Rückstand wurde bei 35 mm fraktioniert.

Von einer bei 49–58° übergehenden Fraktion wurde der Siedepunkt bei Atmosphärendruck genommen. Er lag bei 114°. Dieser Sdp. entspricht am ehesten demjenigen von α,α'-Dichloräther (Sdp. 116–117° [66]). Beim Schütteln mit Wasser war Acetaldehydgeruch festzustellen und der wässrige Teil reagierte sauer gegen Kongo.

2. Tributylborat

10 g Tributylborat und 10,5 cm³ Pyridin wurden bei 10° in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff mit 14,2 cm³ tert. Butylhypochlorit tropfenweise versetzt. Die Temperatur stieg langsam und bei 30° wurde die Reaktion merklich schneller. Diese Temperatur wurde durch die Geschwindigkeit des Zulaufens eingehalten. Es bildete sich ein gelber Niederschlag, der sich noch verstärkte, als alles tert. Butylhypochlorit zugefügt war. Das Rühren wurde fortgesetzt bis kein Oxydationsmittel mehr nachgewiesen werden konnte. Dann wurde filtriert und der Niederschlag mit Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen. Er wurde nicht weiter untersucht. Das Filtrat wurde fraktioniert. Bei 69–71° gingen 2,28 g eines Produktes über, das mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin einen gelben Niederschlag bildete, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen Smp. von 119–121° hatte. Für Butyraldehyd wird ein Sdp. von 74° angegeben, für das 2,4-Dinitrophenylhydrazon ein Smp. von 122° [48]). Durch Titration aliquoter Teile der einzelnen Fraktionen nach der Hydroxylaminhydrochloridmethode wurde eine Gesamtmenge von 1 g Butyraldehyd gefunden, entsprechend einer Ausbeute von 10%. In den höhersiedenden Teilen wurde unverändertes Tributylborat festgestellt. Tri-tert. Butylborat (Sdp. 12 mm 59,5–60,5° [67]) konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Wurde auf Pyridinzusatz verzichtet, fand starke Chlorentwicklung statt.

Die Mikroanalysen wurden zum Teil im mikroanalytischen Laboratorium der organisch-chemischen Anstalt Basel (Leitung E. Thommen) und zum Teil im mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Leitung Dr. H. Gysel) durchgeführt.

---

66) *R. L. Shriner* und *R. C. Fuson*, loc. cit. p. 211.
67) *L. Kahovec*, Z. Ph. Ch. B. **43**, 109 (1942).

Zusammenfassung

Die von *Th. Seliwanow* beobachtete Dehydrierung von primären und sekundären Alkoholen mit N-Chlorsuccinimid wurde auf ihre präparative Verwendbarkeit untersucht. Dabei wurde in tert. Butylhypochlorit ein Dehydrierungsmittel von prinzipiell gleicher Wirkung, aber ungleich grösserer Reaktionsfähigkeit gefunden.

Über die präparative Verwendbarkeit lassen sich folgende Aussagen machen:

1. Gesättigte sekundäre und aromatische Alkohole lassen sich in den meisten Fällen glatt zu Aldehyden und Ketonen dehydrieren.
2. Primäre aliphatische Alkohole geben bei der Dehydrierung Ester.
3. Primäre aliphatische Alkohole lassen sich ebenfalls zu Aldehyden dehydrieren, wenn die Reaktion statt an freien Alkoholen an den Chlormagnesiumalkoholaten ausgeführt wird. Die entstehenden Aldehyde kondensieren sich jedoch in mehr oder minder starkem Masse zu Aldolen.
4. Mandelsäure liefert bei der Einwirkung von tert. Butylhypochlorit Benzaldehyd.
5. Die Anwesenheit von Doppelbindungen stört bei Dehydrierungen mit tert. Butylhypochlorit, nicht aber bei solchen mit N-Chlorsuccinimid.
6. Ester und Äther können teilweise in α-Stellung chloriert werden.
7. Bei der Dehydrierung freier Alkohole muss die entstehende Salzsäure durch ein säurebindendes Mittel abgefangen werden, da sonst durch Zersetzung der Dehydrierungsmittel molekulares Chlor entsteht, das andere Reaktionen hervorrufen kann und dadurch die Bildung einheitlicher Produkte verunmöglicht.
8. Die Dehydrierungen müssen in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt werden, da in wässrigem Milieu aus primären Alkoholen direkt die Säuren gebildet werden.

Es wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der entweder über eine radikalische Dehydrierung oder Chlorierung am hydroxyltragenden Kohlenstoffatom verläuft. Dieser Mechanismus ist durch die Versuchsresultate und durch die bekannten Eigenschaften der betrachteten Verbindungen wahrscheinlich gemacht. Eine endgültige Beuertilung könnte jedoch erst auf Grund weiterer Versuche und kinetischer Messungen erfolgen.

Die Bildung der Ester bei der Dehydrierung der aliphatischen primären Alkohle wird als Dehydrierung der Halbacetale gedeutet. Es ist deshalb verständlich, dass bei der Dehydrierung der Chlormagnesiumalkoholate keine Ester entstehen. Die verhinderte Esterbildung bei aromatischen primären Alkoholen wird durch deren geringen Acetalisierungsgrad erklärt.

CURRICULUM VITAE

Als Sohn des Dr. phil. Max Schmid, Chemiker, von Basel und Suhr (Aargau), und der Annemarie, geborene Friedel, wurde ich, Hansjakob Ulrich Schmid, am 20. November 1921 in Basel geboren.

Nachdem ich während vier Jahren die Primarschule in Riehen besucht hatte, trat ich 1932 in das Realgymnasium zu Basel ein, wo ich im Frühjahr 1940 die Maturitätsprüfung bestand.

Gleich anschliessend immatrikulierte ich mich an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel und begann das Studium der anorganischen Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. H. Erlenmeyer. Im Frühjahr 1944 bestand ich das anorganische Vorexamen und begann, nachdem ich das Wintersemester 1944/45 dem Studium der Nebenfächer gewidmet hatte, im Sommersemester 1945 das organisch-chemische Praktikum unter der Leitung von Herrn Prof. P. Ruggli, beziehungsweise nach dessen Tod unter derjenigen von Herrn Prof. H. Erlenmeyer. Im Oktober 1945 bestand ich das Examen in Physik, im Sommer 1946 das organische Vorexamen und im Dezember 1946 das Examen in physikalischer Chemie. Darauf begann ich meine Dissertation unter der Oberaufsicht von Herrn Prof. T. Reichstein und unter der direkten Leitung von Herrn P.-D. Dr. C. Grob im organisch-chemischen Institut in Basel. Im Oktober 1947 bestand ich als letztes Nebenfachexamen dasjenige in Botanik. Infolge der Grenzbesetzung hatte ich während meines Studiums 820 Tage Militärdienst zu leisten.

Ich besuchte in Basel die Vorlesungen und Kurse folgender Herren Professoren und Dozenten: E. Berger, F. Bürki, H. Erlenmeyer, M. Geiger, C. Grob, A. Hagenbach, P. Huber, K. Jaspers, H. Kuhn, W. Kuhn, E. C. Mason, E. Miescher, H. Mohler, E. Mohr, A. Ostrowsky, A. Portmann, T. Reichstein, P. Ruggli, H. Rupe, E. Salin, E. Schlittler, G. Senn, O. Spiess, W. Vischer, V. Wagner, W. von Wartburg, Wehrli, R. Wizinger, A. Zeller, H. Zickendraht.